

Testování vyluhovatelnosti odpadů

Jan Gottwald

Bakalářská 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 BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jan GOTTWALD**
Osobní číslo: **T10593**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Testování vyluhovatelnosti odpadů**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracuje literární rešerši o hodnocení odpadů pomocí vyluhovacích testů.
 2. Provedte experimentální studii vlivu způsobu třepání na výsledky vyluhovacího testu pro různé typy odpadů.
 3. Dosažené výsledky přehledně písemně zpracujte a kriticky zhodnoťte.
-

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- VAN DER SLOOT, H.A, L. HEASMAN a Ph. QUEVAUVILLER. Harmonization of leaching/extraction tests. 1998. vyd. Amsterdam: Elsevier science B.V., 1998. ISBN 0-444-82080-7.

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

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

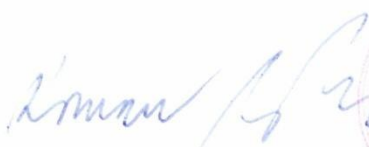
Datum zadání bakalářské práce:

8. února 2013

Termín odevzdání bakalářské práce:

24. 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 nevýdělečně 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 vzdělávacího 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). Odpírá-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 bakalářská práce se zabývá vyluhovacími testy odpadů, prováděnými na vibrační a rotační třepačce. Bylo ověřeno, pro jaký typ odpadu se hodí použití jedné či druhé třepačky. Dále byl proveden vyluhovací test metodou TCLP. Pomocí statistických metod byly ověřeny naměřené hodnoty a jejich reprodukovatelnost.

Klíčová slova:

vyluhovací test, nebezpečný odpad, těžké kovy, olovo, rtuť, měď, zinek, selen

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with waste leaching tests carried out on a rotary and vibrations extractors. It has been verified using of one of these extractors are suitable for different wastes. Next step was leaching test performed by TCLP and statistical methods was used to verified measurements and their reproducibility.

Keywords:

leaching test, hazardous waste, heavy metals, lead, mercury, copper, zinc, selenium

Rád bych poděkoval doc. Ing. Vratislavu Bednařikovi, Ph.D. za odborné vedení a hodnotné rady při psaní mé bakalářské práce a také paní laborantce Zbrankové za to, že se mnou měla vždy trpělivost a pokaždé mi ochotně pomohla.

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1 VYLUHOVACÍ TESTY	12
1.1 KLASIFIKACE TESTOVANÝCH METOD	12
1.2 OBECNÉ ZÁSADY PRO VÝLUH MATERIÁLŮ	13
1.2.1 Typické fyzikální faktory, které ovlivňují výluh.....	13
1.2.2 Typické chemické faktory, které ovlivňují výluh	14
1.3 METODY VE SVĚTĚ	14
1.3.1 TCLP	14
1.3.2 WET	14
1.3.3 SPLP.....	15
1.3.4 EPTOX.....	15
1.3.5 MEP.....	15
1.4 VYMEZUJÍCÍ FAKTORY TESTU	15
1.4.1 pH.....	16
1.4.2 Teplota.....	16
1.4.3 Loužidlo.....	16
1.4.4 Praktické LS hodnoty	16
2 TĚŽKÉ KOVY STANOVOVANÉ VE VÝLUZÍCH.....	17
2.1 OLOVO	17
2.2 ZINEK.....	17
2.3 MĚĎ	17
2.4 RTUŤ	18
2.5 SELEN.....	19
II EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	20
3 CHARAKTERISTIKA ODPADŮ	21
3.1 ODPAD Č. 1	21
3.2 ODPAD Č. 2.....	21
3.3 ODPAD Č. 3.....	21
3.4 ODPAD Č. 4.....	21
4 POPIS DÍLČÍCH MĚŘENÍ	22
5 PRACOVNÍ POSTUP.....	23

5.1	PYKNOMETRICKÉ STANOVENÍ HUSTOTY ODPADU	23
5.2	PŘÍPRAVA VÝLUHU U MĚŘENÍ Č. 1-6.....	23
5.3	PŘÍPRAVA VÝLUHU U MĚŘENÍ Č. 7	24
5.4	NASTAVENÍ TŘEPAČEK	24
5.5	DOBA VYLUHOVACÍCH TESTŮ.....	24
5.6	FILTRACE VÝLUHŮ	24
5.7	MĚŘENÍ VODIVOSTI	24
5.8	MĚŘENÍ PH A OKYSELENÍ VZORKU	24
5.9	STANOVENÍ KONCENTRACÍ SLEDOVANÝCH PRVKŮ	24
5.10	STANOVENÍ ROZPUŠTĚNÝCH LÁTEK.....	25
5.11	PŘÍPRAVA VYLUHOVACÍ KAPALINA PRO TCLP.....	25
III	VÝSLEDKY A DISKUZE	26
6	NAMĚŘENÉ HODNOTY	27
6.1	MĚŘENÍ Č. 1.....	27
6.2	MĚŘENÍ Č. 2.....	30
6.3	MĚŘENÍ Č. 3 A Č. 4.....	32
6.4	MĚŘENÍ Č. 5.....	36
6.5	MĚŘENÍ Č. 6.....	38
6.6	MĚŘENÍ Č. 7.....	42
	ZÁVĚR.....	44
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	45
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	46
	SEZNAM OBRÁZKŮ	47
	SEZNAM TABULEK.....	48

ÚVOD

Při hodnocení odpadů se kromě celkových obsahů kontaminantů používá i celá řada vyluhovacích a extrakčních postupů, protože těmito metodami lze získat ucelené informace o vlivech prostředí na odpad. Výsledky těchto měření nám poskytnou informace, na jejichž základě jsou učiněny důležitá rozhodnutí, a to zejména finanční. Vzhledem k velkému množství vyluhovacích testů je tedy důležité zvolit ten, který nejlépe odpovídá charakteristice odpadů. Důležitým aspektem je také zvolení správné třepačky, ve které bude test probíhat, což je náplní této bakalářské práce. Třepaček je celá řada a vzhledem k rozsahu této práce a technickému zázemí fakulty, byly testy prováděny pouze na dvou třepačkách a to rotační a vibrační.

V této bakalářské práci bylo hodnoceno více odpadů a v různých podmínkách, aby bylo možné podat nejobektivnější výsledek. Ve vyluzích byly stanovovány jak koncentrace těžkých kovů, tak i vodivost, pH a rozpuštěné látky. Tyto hodnoty byly zanalyzovány a kriticky zhodnoceny.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 VYLUHOVACÍ TESTY

Vyluhovacích/extrakčních testů se používá k simulaci scénáře vyplavování v polních podmínkách nebo k posouzení specifické vlastnosti materiálu, jako je například uvolnění látek, které mohou být ve zvýšených koncentracích škodlivé pro složky životního prostředí. V této bakalářské práci se některými vyluhovacími testy zabývám. [1]

1.1 Klasifikace testovaných metod

Celosvětově je počet dostupných vyluhovacích/extrakčních testů velmi velký. Mnoho testů jsou však variace na stejných základních principech s malými úpravami v konkrétních zkušebních podmínkách. Všechny stávající testy lze rozdělit do skupin podle jejich hlavní charakteristiky, jako jsou:

- Rovnovážné nebo polorovnovážné vyluhovací testy
 - Extrakce jedné dávky s i bez regulace pH
 - Extrakce jedné dávky s některými formami komplexních organických substituentů
 - Extrakce jedné dávky zaměřená na nízký LS poměr
- Dynamické vyluhovací testy
 - Průtokové typy testů nebo více dávkové postupy
 - Vyluhovací testy nádrže
 - Vyluhování testy stlačených granulí
- Specifické testy zaměřené na speciální chemické otázky
 - Statický pH test
 - Sekvenční chemická extrakce

Tyto úvahy tvoří základní potřeby harmonizovat vyluhovací/extrakční testy. Každý z různých zkušebních postupů je k dispozici pro charakterizaci materiálů s ohledem na jejich vyluhovací/extrakční určité chování při výluhu. Je zde tedy otázka, který test je adekvátní pro určitý účel. V tomto ohledu je důležité rozlišovat mezi regulačními požadavky, specifickými kritérii kvality, posouzení dopadů, vědecké vyhodnocení vyluhování a správy nástrojů pro každodenní praxi. [1]

Hlavní zájem je pro účely regulace, ochrany životního prostředí (kvalita ovzduší, vody a půdy) a lidského zdraví. To vyžaduje vyhodnocení potenciálu dopadu na životní prostředí v krátkodobém i dlouhodobém horizontu. [1]

- Konkrétní kritéria kvality mohou mít význam pro požadavky úrodnosti půdy.
- Pro posouzení vlivu na specifické životní podmínky, interakce půdy a odpadů, dopravy a dlouhodobé změny podmínek.
- Přísnějším přístupem je třeba se vypořádat s širokou škálou technických, fyzikálních, chemických a ekonomických aspektů. Posouzení by mělo být základem pro rozvoj regulace.
- Ve vědeckých studiích, je potřeba podrobné znalosti jevů a modelování procesů za regulovaných podmínek. To může zahrnovat testování za podmínek, ke kterým pravděpodobně dojde za jakýchkoliv koncipovaných podmínek prostředí.
- Tento typ testování se provádí pouze k porozumění toho, jak je proces vyluhování ovlivněn specifickými kontrolními parametry.

Pro denní praxi v oblasti odpadového hospodářství je poměrně jednoduchý a rychlý screeningový test, nebo stanovení postupu umožňujícího spolehlivý úsudek o upravitelnosti, opakované přijetí na skládku atd. [1]

1.2 Obecné zásady pro výluh materiálů

Při kontaktu pevných materiálů s kapalnými, se některé prvky rozpouštějí do větších či menších rozměrů. Stupeň rozpustnosti jednotlivých složek v kapalinách vede k výluhu/průsaku nebo extrakci složek, které nás zajímá pro různé účely.

Výluhem/průsakem materiálů může dojít v oblasti vystavení materiálu k přirozenému průsaku, srážení nebo v laboratoři během kolonového testu, nebo po dávkách při vyluhovacích/extrakčních testech. Vyluhovací/extrakční testy jsou často navrhovány tak, aby odrážely stav vystavené oblasti. Existuje množství faktorů, které mohou ovlivnit rychlost, jakou jsou jednotlivé složky rozpuštěny z původního vzorku. Lze je rozdělit do tří skupin; chemické, fyzikální a biologické faktory. Obecně tyto faktory můžeme shrnout jako pH efekt, vznik rozpuštěné hmoty nebo samotný vývoj v redukčních podmínkách. [1]

1.2.1 Typické fyzikální faktory, které ovlivňují výluh

- velikost částic výluhu, v části týkající se povrchu vystavenému vyluhování
- homogenita nebo heterogenita pevné matrice, jedná-li se o minerální strukturu
- časový rámec zájmu
- průtok výluhu

- teplota během výluhu
- pórovitost tuhé matrice
- geometrický tvar materiálů, z kterého je vyluhování kontrolováno převážně pomocí difúzních procesů
- propustnost matrice při testech nebo v polních podmínkách
- hydrogeologické podmínky

1.2.2 Typické chemické faktory, které ovlivňují výluh

- rovnováha nebo kinetická kontrola uvolnění
- potenciál vyluhovatelnosti prvků
- pH materiálu nebo okolí uložení (např. vliv CO_2)
- komplexnost anorganických a organických sloučenin
- redoxní stav materiálu nebo okolí uložení
- biologicky vytvářené faktory, které ovlivňují pH, redoxní potenciál a komplexy s organickými látkami [1]

1.3 Metody ve světě

1.3.1 TCLP

Tento test byl navržen tak, aby simuloval vyplavování nečistot z tuhého komunálního odpadu v prostředí skládky. Použitá loužící kapalina je kyselina octová, jedna z organických kyselin vytvořených během anaerobního rozkladu organických látek v tuhém komunálním odpadu. Vyluhovací test probíhá po dobu 18 ± 2 hodin. V testu se používají dvě vyluhovací kapaliny. První je připravena přidáním 5,7 ml ledové kyseliny octové do 500 ml deionizované vody a přidáním 1 mol/l hydroxidu sodného. Roztok je doplněn na objem jednoho litru. Při správném postupu je pH vyluhovací kapaliny $4,93 \pm 0,05$. Druhá vyluhovací kapalina je připravena přidáním 5,7 ml ledové kyseliny octové do 1l nádoby a je doplněna na požadovaný objem deionizovanou vodou.[1,10]

1.3.2 WET

WET se používá v Kalifornii a USA, obdobným způsobem jako TCLP (stanovení, zda pevný odpad je nebezpečný). WET vyluhovací roztok je pufovaný roztok kyseliny citronové, který byl připraven titrací 0,2-M roztokem kyseliny citrónové s 4,0-M NaOH na hodnotu $\text{pH } 5,0 \pm 0,1$. Do jednoho litru tohoto roztoku je poté přidán odpad tak, aby byl

zachován LS 1:10. Jeden litr této tekutiny se přidá k 100 g vzorku a nechá se na třepačce vyluhovávat po dobu 48 hodin. S výjimkou poměru kapalné a pevné fáze (10:1) je čas vyluhování stejný jako při TCLP. [1]

1.3.3 SPLP

SPLP je prováděno podobným způsobem jako TCLP s výjimkou loužení tekutiny. SPLP vyluhovatelná kapalina je simulovaný kyselý déšť, který je připraven přidáním zředěné kyseliny sírové a kyseliny dusičné (60/40 směs) do 19 litrové nádoby a tato směs je vodou zředěna vodou na potřebný objem. Extrahovaný roztok má pH $4,20 \pm 0,05$. [1]

1.3.4 EPTOX

EPTOX je předchůdce TCLP. Tento test vyžaduje neustálé přidávání kyseliny k udržení konstantního extrakčního pH. Pro EPTOX, je 100 g vzorku smícháno s 1,6l deionizované vody. Metoda vyžaduje, aby hodnota pH směsi byla udržována na 5 a proto se přidává 0,5-M kyselina octová. Po 24 hodinách extrakce je výluh doplněn destilovanou vodou na objem 2l. Výluhu se zfiltruje a okyselí stejným způsobem jako u TCLP. [1]

1.3.5 MEP

US EPA vyvinula MEP jako metodu pro odhalování potenciálně dlouhodobé vyluhovatelnosti kontaminantů z pevných odpadů. Tento test využívá počáteční výluhu v kyselině octové, po níž následuje sekvenční extrakce simulovaným kyselým deštěm. Počáteční extrakční kapalina je stejná jako u EPTOX. Způsob simulovaného deště je velice podobný jako u SPLP výluhu, s výjimkou pH, které je $3,0 \pm 0,2$. Vzorek odpadu, který se podrobuje vyluhovacímu testu má hmotnost 60g. Každý extrakční krok je prováděn po dobu 24 hodin. Po každé filtraci je přidán vzorek do další vyluhovací nádoby. Poměr kapalné a pevné látky je 20:1. [2]

1.4 Vymežující faktory testu

Vyluhovací testy zahrnují řadu reakčních konfigurací a kontrolních opatření ke stabilizaci pH, pE, teploty, atd. Tyto testy jsou prováděny za určité časové období. Může být použito velké množství počátečních vyluhovacích kapalin. Zkoušky je třeba zvolit tak, aby popisovaly testovaný systém tak, aby mohl být studován. Hlavní důraz při řešení vyluhovacích testů v různých oblastech je spojen s vytvářením možností pro tyto parametry, aby poskytly odpovědi na konkrétní otázky. [1]

1.4.1 pH

V mnoha vyluhovacích testech pH není regulováno, a proto je dána materiálovou charakteristikou testovaného vzorku. Je však možné, že pH může být ovlivněno při vyluhovacích testech nekontrolovaně, dostane-li se systém do styku s atmosférou. Vzhledem k absorpci oxidu uhličitého, která je posílena mícháním, může během vyluhovacího experimentu nastat změna pH. Tyto změny jsou jen velmi zřídka reprodukovatelné, pokud není vystavení pečlivě kontrolováno. Nejvíce jsou na toto citlivé materiály s omezenou pufrovací kapacitou. Z tohoto důvodu je testování v uzavřených nádobách obecně produktivnější. [1]

1.4.2 Teplota

Vyluhovací testy se obecně provádí při pokojové teplotě. V některých testech jsou použity vyšší teploty, než laboratorní, což činí potíže při přechodu do normálních podmínek. Je důležité poznamenat, že teploty v polních podmínkách mohou být průměrně nižší než při testovacích podmínkách. Vzhledem k tomu, že rozpustnost a zejména difuze je citlivá na teplotu, je nutné tento faktor vzít v úvahu při provádění zkoušek v chladných nebo teplých klimatických podmínkách při převodu z výsledků zkoušek do praxe. [1]

1.4.3 Loužidlo

Nejčastěji používaným loužidlem je destilovaná voda. V půdních studiích jsou slabé roztoky solí používány pro posouzení shromažďování nestabilních vázaných látek a jsou aplikovány více agresivní loužidla jako EDTA (chelaton 2) a kyselina octová. [1]

1.4.4 Praktické LS hodnoty

Nejčastěji používané LS poměry jsou kolem 10. Tato volba se více týká praktických důvodů, než situace, která je hodnocena. Tyto praktické úvahy zahrnují skutečnost, že tekutina může být oddělena snadněji z pevné látky a mohou být získány informace o koncentraci systému (např. simulace kapilární vody). LS poměr by měl být tak nízký, jak je to prakticky proveditelné. V některých případech je pevná fáze obnovena místo kapalné, což vede k nižší a nižší kumulaci LS hodnot v každém obnovení. [1]

2 TĚŽKÉ KOVY STANOVOVANÉ VE VÝLUZÍCH

Jsou to kovy, které jsou stálé a jejich hustota je vyšší, než $4,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Jejich významnou vlastností je bioakumulace, což je vstup a následná akumulace v živých organismech, čímž mohou způsobit různé zdravotní potíže či onemocnění. Nejčastěji bývají postihnuty játra a ledviny. Olovo a rtuť působí negativně na centrální nervovou soustavu. [3]

2.1 Olovo

Olovo je stříbrolesklý kov, který je velmi odolný vůči korozi. Je velice dobře kujný a tažný, ale elektrický proud vede špatně. Olovo v sloučeninách vytváří mocenství 2+ a 4+ a nečastější jsou sloučeniny dvojmocného olova. Olovo se ve vzduchu váže na částice prachu, které mohou být následně vdechovány, smívány deštěm do půdy nebo vody. Olovo v atmosféře setrvává cca 10 dní. Koncentrace olova v povrchových a podzemních vodách bývají obvykle nízké, tudíž se nejedná o hlavní expoziční zdroj olova. Olovo má velmi vysoký akumulační koeficient, a tak se hromadí jak v sedimentech, tak i v kalech a biomase organismů. Jedná se o velmi toxický kov, který se může vyskytovat ve všech složkách životního prostředí. [4]

2.2 Zinek

Zinek je měkký a lehce tavitelný kov. Dobře vede elektrický proud a má vysoký redukční potenciál. Ve sloučeninách se zinek vyskytuje jako dvojmocný. Do vzduchu se uvolňuje spalováním fosilních paliv a také při těžbě a zpracování zinkových rud. Atmosférickou depozicí se poté dostává do vody a půdy. Dalšími zdroji zinku v půdách jsou také hnojiva, jež zinek obsahuje, nebo čistírenské kaly. Zinek se řadí mezi stopové esenciální prvky, a to jak pro lidi, tak i pro zvířata a rostliny. U dospělého člověka se v živých tkáních vyskytují přibližně 2 g zinku. Větší množství v organismu může způsobit žaludeční potíže, chronická expozice zinkem vede ke zvýšenému riziku srdečních chorob a celkově negativně ovlivňuje imunitní systém. Naopak chronický nedostatek zinku může v nejzávažším případě vést i ke smrti. [5]

2.3 Měď

Měď je červený, kujný a tažný kov, který velmi dobře vede teplo a elektrický proud. Je velmi dobře korozi vzdorný, protože na vzduchu oxiduje a vzniklá vrstva oxidů zabraňuje další oxidaci. Ve sloučeninách se vyskytuje jednomocný a dvojmocný. Do vzdu-

chu se uvolňuje při těžbě a zpracování měděných rud a také při spalování odpadů a fosilních paliv. Ze vzduchu se poté dostává do ostatních složek životního prostředí. Dalším zdrojem znečištění mohou být i odpadní vody z povrchové úpravy kovů. Měď se také do vody může dostat z přípravků proti množení řas a sinic, které ji obsahují. V půdě se měď váže na organické látky a jílové částice, proto zůstává větší procento mědi v povrchových částech půdy a nedochází k hlubšímu transportu. Měď je esenciální prvek pro živočichy a vyšší rostliny, ale ve větších koncentracích je toxická pro vodní organismy. Pro člověka je měď nezbytná pro růst a vývoj kostí, pojivových tkání a dalších orgánů, a to včetně srdce a mozku. Měď se také podílí na tvorbě hemoglobinu a některých dalších enzymů. Pokud v útlém věku není dostatek mědi v organismu, projevují se to fyzickou a duševní retardací. Vysoké dávky mědi způsobují střevní potíže, poškození jater a ledvin a anemii. [6]

2.4 Rtut'

Rtut' je jediný kov, který je za normálních podmínek tekutý. Špatně vede teplo, ale za to je dobrým vodičem elektrického proudu. Se všemi kovy tvoří slitiny, kromě železa. Rtut' se vykytuje jako jednomocná a dvojmocná, výjimečně trojmocná. Asi 80 % rtuti, která se uvolňuje lidskou činností, je emitována do vzduchu ve formě kovové rtuti. Hlavním zdrojem emisí je spalování fosilních paliv a odpadů, dále také emise z těžby a zpracováváním rud s obsahem rtuti. Zhruba 15 % emisí se uvolňuje do půdy z hnojiv, fungicidů a z komunálního odpadu. I když je kovová rtut' kapalná, dochází k částečnému odpařování a ve vzduchu poté dochází k přeměnám rtuti na jiné formy a ty podléhají dálkovému transportu. Organická rtut' se hromadí v potravních řetězcích, zatímco anorganická do těchto řetězců nevstupuje. Nejtoxičtější jsou sloučeniny obsahující dvojmocnou rtut' s ohledem na velmi dobrou rozpustnost ve vodě. Toxicita elementární rtuti je skoro nulová, ale její páry, které jsou těžší než vzduch, se mohou hromadit ve špatně odvětrávaných oblastech. U člověka se rtut' koncentruje především v ledvinách a dále v játrech a slezině. V ledvinách může setrvat až několik let. Otravy rtutí mají celou škálu příznaků a může způsobovat závažné stavy, jakými jsou chudokrevnost, revmatické choroby nebo trvalé poškození ledvin. Organické sloučeniny rtuti způsobují poškození nervové soustavy včetně mozku. Jedná se tedy o jeden z nejtoxičtějších prvků vůbec.[7]

2.5 Selen

Selen je přírodně se vyskytující se stopový prvek, jehož nutriční hodnota se pohybuje v malých dávkách, okolo 50-200 $\mu\text{g}/\text{den}$, ale může být toxický již při dvojnásobné koncentraci, než je jeho denní nutriční hodnota (400 $\mu\text{g}/\text{den}$). Tato tenká hranice mezi prospěšnými a škodlivými účinky má důležitý vliv pro lidské aktivity, které zvyšují koncentrace selenu v životním prostředí. Některé lidské činnosti, jako likvidace odpadů a fosilních paliv zemědělsky zavlažovaných, selenifikovaných půd, mohou mít za následek otravu ryb a jiných volně žijících živočichů a stejně tak mohou ohrožovat veřejné zdraví. Zvýšené koncentrace příjmu selenu se projevují mimo jiné česnekovým zápachem z dechu, zažívacími potížemi, vypadáváním vlasů a nehtů, zvýšenou únavou, podrážděností ale i somatickými deformacemi a neurologickými poškozeními. V krajních případech může propuknout cirhóza jater a plicní edém nebo může nastat smrt. Toxické účinky selenu jsou značně variabilní a závisí na mocenství selenu, typu organismu a trvání expozice. Selen se vyskytuje ve dvojmocném a čtyřmocném mocenství. [8]

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3 CHARAKTERISTIKA ODPADŮ

3.1 Odpad č. 1

- Olovnatý prach ze zneškodněné munice z Vojenského technického ústavu výzbroje a munice ve Slavičíně
- Hustota: $3,960 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

3.2 Odpad č. 2

- Popílek ze spalovny odpadů Praha-Malešice
- Hustota: $2,316 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

3.3 Odpad č. 3

- Solidifikovaný odpad
- Návod, kterým byl solidifikovaný odpad připraven nalezneme v Tab. 1

Tab. 1 Složení solidifikovaného odpadu

Název	%
Odpad č. 1	18,6
Odpad č. 2	29,7
Cement	23
$\text{CaCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	0,5
Bentonit	0,7
Voda	27,5

3.4 Odpad č. 4

- Odpad s velkým obsahem Selenu
- Hustota: $2,097 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

4 POPIS DÍLČÍCH MĚŘENÍ

V průběhu mých měření, byly při vyluhovacích testech použity různé parametry, tzn. odpad, doba, vyluhovací kapalina nebo počet lahví na třepačkách. Pro lepší orientaci jsou uvedeny v Tab .2.

Tab. 2 Popis dílčích měření

Číslo měření	Číslo odpadu	Vyluhovací kapalina	Doba výluhu [dny]	Láhve RT/VT
1	1	destilovaná voda	1	2/2
2	2	destilovaná voda	1	2/2
3	3	destilovaná voda	1	2/2
4	3	destilovaná voda	1	2/2
5	2	destilovaná voda	1 a 7	2/2
6	4	destilovaná voda	1	8/10
7	2	1M kyselina octová	1	2/2

Všechna měření byla prováděna na stejných třepačkách a při stejných frekvenci (viz kapitola 5.4) a při laboratorní teplotě.

5 PRACOVNÍ POSTUP

V průběhu mého měření jsem postupoval podle ČSN 12457, která předpisuje vyluhovací testy pro zrnité odpady a kaly.

5.1 Pyknometrické stanovení hustoty odpadu

Byly zváženy dva suché pyknometry o předpokládaných objemech 10 a 50 ml. Do pyknometrů byla přidána deionizovaná voda vytlačená zátkou. Voda, která vytekla na stěnu, byla hadříkem utřena. Tento krok posloužil k zjištění přesného objemu pyknometrů.

Předešlý krok byl zopakován, ale místo vody byl do pyknometrů nalit petrolej. Nakonec bylo přesné množství vzorku přidáno do petroleje, tak aby pyknometr zůstal napůl prázdný. Pyknometry byly umístěny do ultrazvukové vany, aby výsledky nezkresloval vzduch vázaný ve vzorcích. Poté byly pyknometry doplněny petrolejem až po okraj a vytlačená kapalina byla otřena. Tyto pyknometry se vzorkem a petrolejem byly zváženy. Hustota vzorku byla vypočtena podle vztahu (1).

Pozn. V každém kroku byly pyknometry vytemperovány na teplotu 25 °C.

$$\rho_1 = \frac{m_1 \cdot \rho_2}{m_1 + m_2 - m_3} \quad (1)$$

ρ_1 - hustota vzorku

ρ_2 - hustota petroleje

m_1 - hmotnost vzorku

m_2 - hmotnost pyknometru s petrolejem

m_3 - hmotnost pyknometru s petrolejem a vzorkem

5.2 Příprava výluhu u měření č. 1-6

Aby byl zachován poměr LS 10:1, bylo naváženo 100 odpadu a přidáno do 1 litru destilované vody do předem nachystaných vymytých vyluhovacích láhví.

5.3 Příprava výluhu u měření č. 7

V tomto měření byl výluh proveden pomocí metody TCLP (viz kapitola 1.3.1).

100 g vzorku bylo přidáno do 2 litrů 1M kyseliny octové, aby byl zachován poměr LS 20:1.

5.4 Nastavení třepaček

Při každém měření byly třepačky nastaveny stejně, aby bylo možné jejich následné srovnání. Rotační třepačka byla nastavena na 5 otáček za minutu a frekvence vibrační třepačky byla nastavena na 120 kmitů za minutu

5.5 Doba vyluhovacích testů

Kromě měření č. 5, kde byla jedna várka vzorků podrobena 7 dennímu loužení, byla doba vyluhovacího testu 24 hodin.

5.6 Filtrace výluhů

Po čase uvedené v Tab. 4 byla část výluhu zfiltrována za sníženého tlaku za použití filtru ze skelných vláken o velikosti póru 8 μm , tak aby byl výluh zbaven pevných částic větších, než je průměr pórů filtru.

5.7 Měření vodivosti

U filtrátu byla měřena vodivost pomocí přístroje Microprocessor Conductivity Meter LF 3000.

5.8 Měření pH a okyselení vzorku

U filtrátu bylo změřeno pH pomocí přístroje Inolab pH 730. Následně byl filtrát okyselen kyselinou dusičnou tak, aby pH kleslo pod hodnotu 2.

5.9 Stanovení koncentrací sledovaných prvků

Okyselené vzorky byly stanovovány v atomovém absorpčním spektrofotometru GBC 933 AA a rtuť byly stanoveny v analyzátoru rtuti AMA 254.

5.10 Stanovení rozpuštěných látek

10 ml filtrátu bylo napipetováno do odpařovacích porcelánových misek a vysušeno do konstantní hmotnosti. Výsledné koncentrace byly vypočítány podle vztahu (2).

$$c_{RL} = (m_2 - m_1) \cdot 100$$

c_{RL} - koncentrace rozpuštěných látek

m_2 - hmotnost po sušení

m_1 - hmotnost před sušením

5.11 Příprava vyluhovací kapalina pro TCLP

Vyluhovací kapalina byla připravena přidáním 5,7 ml ledové kyseliny octové do 1 litru deionizované vody.

III. VÝSLEDKY A DISKUZE

6 NAMĚŘENÉ HODNOTY

6.1 Měření č. 1

Při vyluhovacích měření č. 1, byl použit 1. odpad (viz kapitola 3.1). Při stanoveních byly očekávány zvýšené koncentrace olova s ohledem na jeho charakteristiku. Vyluhovací kapalinou byla destilovaná voda a vyluhovací test probíhal po dobu 24 hodin.

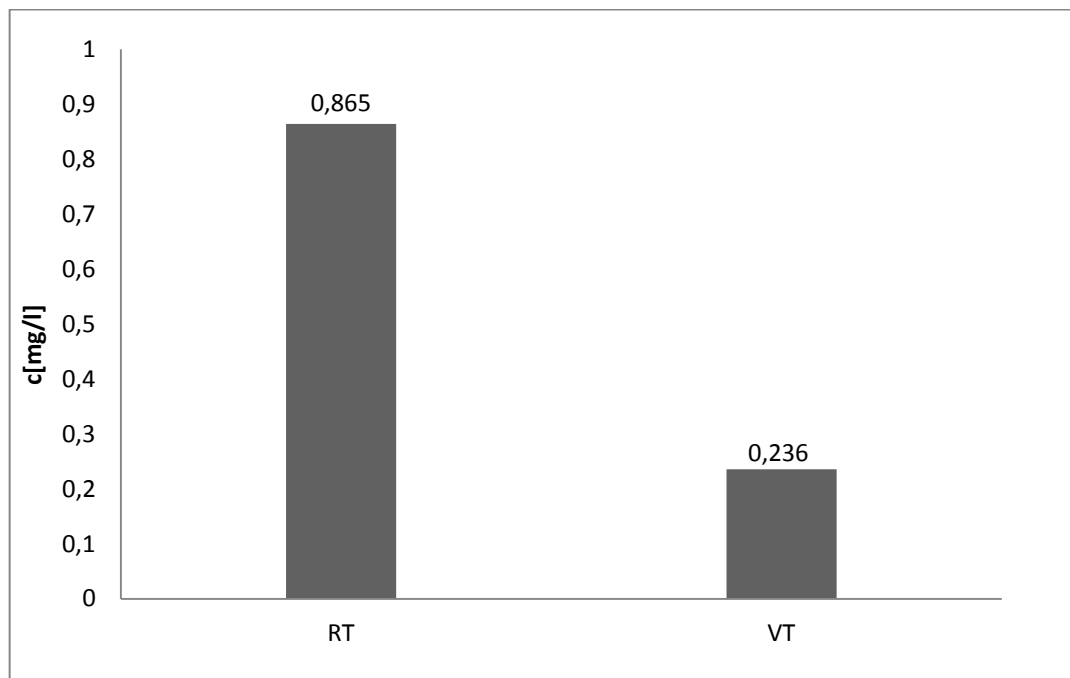
Tab. 3 Hodnoty pH a vodivosti u měření č. 1

RT	pH [-]	Φ pH [-]	γ [mS/cm]	$\Phi \gamma$ [mS/cm]
1	9,39	9,38	7,91	7,91
2	9,37		7,91	
VT	pH [-]	Φ pH [-]	γ [mS/cm]	$\Phi \gamma$ [mS/cm]
1	9,04	9,06	5,03	4,96
2	9,08		4,89	

U výluhů u obou typů třepaček bylo se pH pohybovalo okolo hodnoty 9 (viz Tab 3). Vodivost se již lišila, u rotační třepačky byla $7,91 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ a u vibrační $4,69 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Fakt, že pH bylo podobné a vodivost se lišila lze přisoudit odlišnému způsobu promíchávání při vyluhovacích testech.

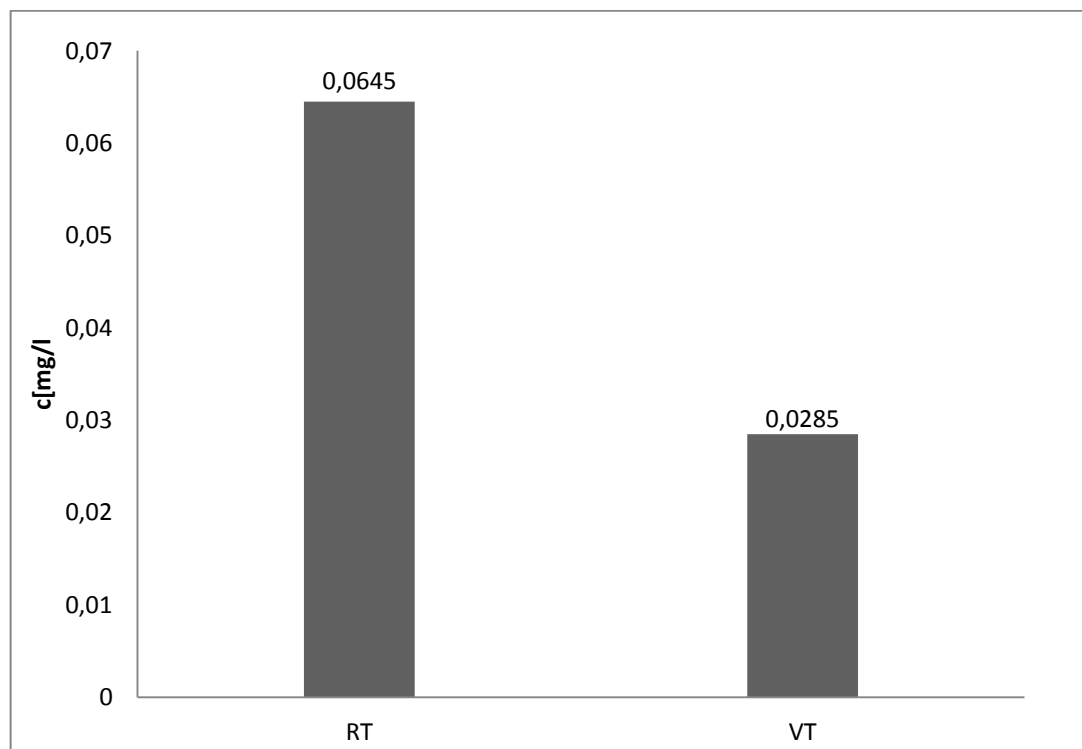
Tab. 4 Koncentrace stanovovaných prvků u měření č. 1

RT	Pb [mg/l]	Φ Pb [mg/l]	Zn [mg/l]	Φ Zn [mg/l]	Hg [μg/ml]	Φ Hg [μg/ml]
1	0,980	0,865	0,062	0,0645	3,745	3,679
2	0,749		0,067		3,613	
VT	Pb [mg/l]	Φ Pb [mg/l]	Zn [mg/l]	Φ Zn [mg/l]	Hg [μg/ml]	Φ Hg [μg/ml]
1	0,255	0,236	0,030	0,0285	1,196	1,197
2	0,217		0,027		1,197	

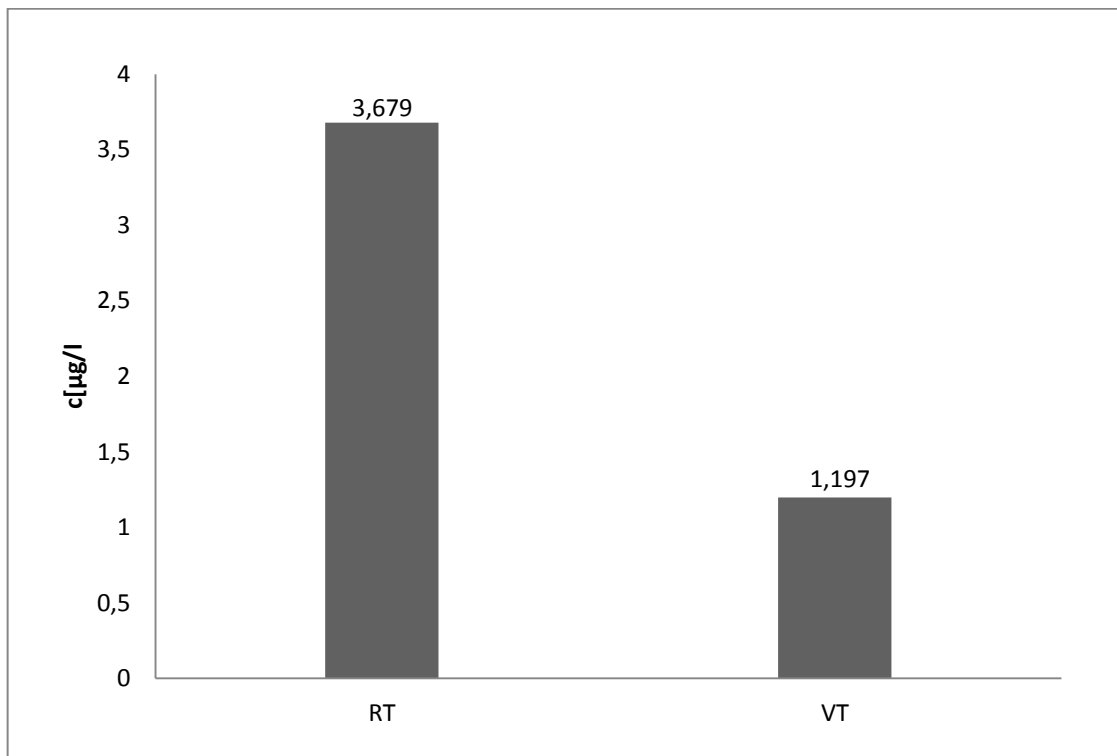


Obr. 1 Koncentrace Pb ve výluzích mg/l u měření č. 1

U všech stanovovaných prvků- olova, zinku a rtuti byla naměřena větší koncentrace ve výluzích z rotační třepačky (viz Obr. 1, Obr. 2 a Obr. 3, Tab 3, Tab 4).



Obr. 2 Koncentrace Zn ve výluzích mg/l u měření č. 1



Obr. 3 Koncentrace Hg ve výluzích v μg/l u měření č. 1

. Možné vysvětlení proč koncentrace vyšly vyšší na rotační třepačce, je fakt, že odpad má mnohem větší hustotu než voda.

Tab. 5 Rozpuštěné látky u měření č. 1

	RT[mg/l]	VT[mg/l]
1	11,46	6,95
2	11,50	6,41
Φ [mg/l]	11,48	6,68

Při stanovení rozpuštěných látek ve filtrátu se potvrdilo, že u odpadu č. 1 se více vylouží při použití rotační třepačky (viz Tab. 5), což u odpadu s hustotou $3,96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ lze pochopit. U vibrační třepačky dochází k sedimentaci na dno vyluhovací nádoby, a proto výsledné koncentrace byly nižší.

6.2 Měření č. 2

Ve druhém měření byl použit odpad pocházející ze spalovny odpadů Praha-Malešice (viz 3.2). Ve vyluzích byly očekávány zvýšené koncentrace zinku a mědi.

Tab. 6 Hodnoty pH a vodivost u měření č. 2

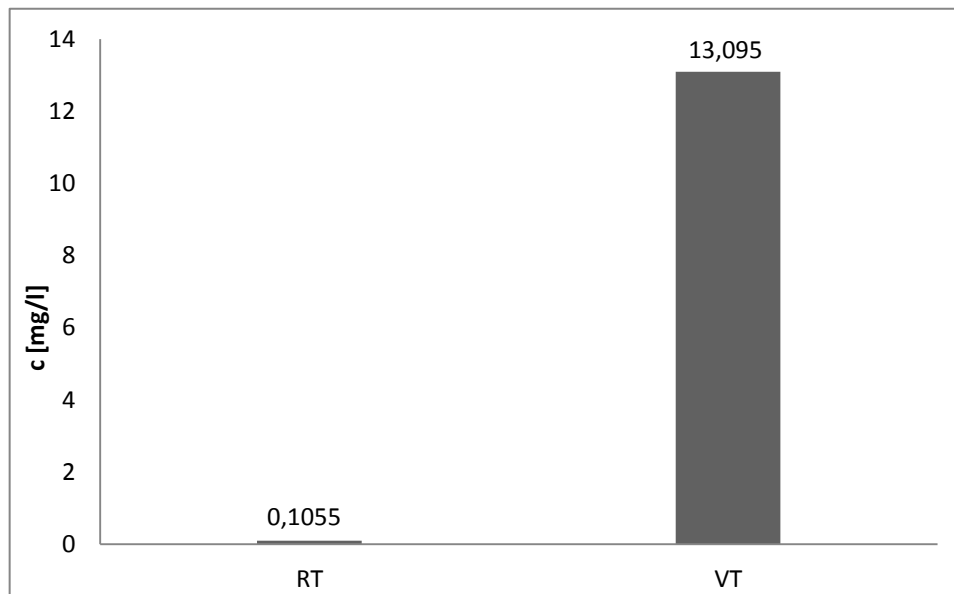
RT	pH [-]	Φ pH [-]	γ [mS/cm]	$\Phi \gamma$ [mS/cm]
1	10,52	10,52	54,40	54,95
2	10,51		55,50	
VT	pH [-]	Φ pH [-]	γ [mS/cm]	$\Phi \gamma$ [mS/cm]
1	11,22	11,32	49,00	51,00
2	11,41		53,00	

Na rotační třepače bylo naměřeno pH o hodnotě 10,52 a na vibrační třepače pH 11,32. Tento neobvyklý jev se projevil i na výsledných koncentracích stanovených prvků.

Tab. 7 Koncentrace stanovených prvků 2. měření

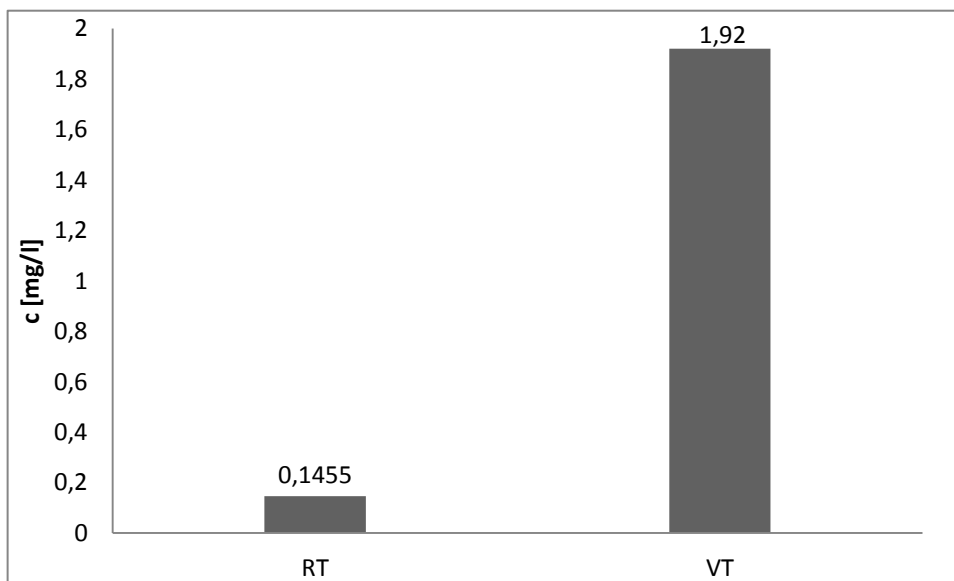
RT	Pb [mg/l]	Φ Pb [mg/l]	Zn [mg/l]	Φ Cu [mg/l]
1	0,118	0,106	0,209	0,146
2	0,093		0,082	
VT	Pb [mg/l]	Φ Pb [mg/l]	Zn [mg/l]	Φ Cu [mg/l]
1	15,060	13,095	2,170	1,920
2	11,130		1,670	

Koncentrace olova na vibrační třepače je vyšší o dva řády než na rotační třepače, což mohlo být způsobeno tím, že se na vibrační třepače zásaditá část odpadu vylouhovala snadno vlivem nedostatečného promíchávání a na rotační třepače, kde je zajištěno dostatečné promíchávání se vyloužily i jiné látky, protože klesla koncentrace hydroxidových iontů. Při snížení pH se sníží i rozpustnost látek (viz Tab. 6, Tab. 7, Obr 4, Obr 5).



Obr. 4 Koncentrace Pb ve výluzích v mg/l u měření č. 2

Z neznámých důvodů byly naměřeny na vibrační třepačce koncentrace o řád vyšší v případě olova a u zinku o dva řády vyšší (viz Obr. 4, Obr. 5). Již z velmi odlišných hodnot pH u rotační a vibrační třepačky lze usoudit, že daná část vzorku, která byla měřena, musela obsahovat nějakou silně zásaditou látku.



Obr. 5 Koncentrace Zn ve výluzích v mg/l u měření č. 2

Tab. 8 Rozpuštěné látky u měření č. 2

	RT[mg/l]	VT[mg/l]
1	88,05	76,03
2	89,95	81,51,
Φ [mg/l]	89,00	76,03

Výsledky byly ověřeny v měření č. 5, kdy se ukázalo, že tyto vysoké koncentrace u vibrační třepačky byly způsobeny neznámou příčinou. Lze jen usuzovat, o jakou látku šlo, nejpravděpodobněji to mohlo být vápno. S těmito odchylkami je nutno počítat, vzhledem k tomu, že byl testován odpad jako takový a jeho homogenita nebyla nijak zajištěna.

Rozpuštěných látek byla naměřena vyšší koncentrace (viz Tab. 8) u vibrační třepačky, což je vzhledem k předchozím hodnotám zvláštní a celé toto měření bylo ovlivněno chybou, která ovšem není známa a lze se jen domnívat, zda výsledky byly ovlivněny jinou látkou nebo chybou lidského faktoru.

6.3 Měření č. 3 a č. 4

Odpad č. 1 a č. 2 byl solidifikován (viz Tab. 1) po dobu 30 dní v malých formičkách a podroben vyluhovacímu testu. V měření č. 3 byly testu podrobeny celé válečky a v měření č. 4 byly nové válečky rozdrceny na drť, která byla podrobena vyluhovacímu testu.

Tab. 9 Hodnoty pH a vodivosti 3. měření

RT	pH [-]	Φ pH [-]	γ [mS/cm]	$\Phi \gamma$ [mS/cm]
1	11,82	11,88	13,80	13,81
2	11,93		13,81	
VT	pH [-]	Φ pH [-]	γ [mS/cm]	$\Phi \gamma$ [mS/cm]
1	11,70	11,67	11,60	11,71
2	11,63		11,82	

Ve vyluzích z celých válečků jsou hodnoty pH takřka srovnatelné, ale vodivost se mírně liší, což se odrazilo i na koncentracích stanovovaných prvků (viz Tab. 10). V případech olova, mědi a rtuti se vyloužilo více na vibrační třepačce, což bylo pravděpodobně způsobeno faktem, že válečky ve vibrační třepačce ležely po dobu vyluhu na dně a nedocházelo k tak intenzivnímu promíchávání jako na vibrační třepačce, kde byly válečky neustále v pohybu. U zinku byla zjištěna o málo větší koncentrace u vibrační třepačky.

Tab. 10 Koncentrace stanovovaných prvků 3. měření

RT	Pb [mg/l]	Φ Pb [mg/l]	Cu [mg/l]	Φ Cu [mg/l]	Hg [μg/l]	Φ Hg [μg/l]	Zn [μg/l]	Φ Zn [μg/l]
1	3,208	4,048	0,016	0,020	6,394	7,244	0,073	0,074
2	4,888		0,023		8,094		0,075	
VT	Pb [mg/l]	Φ Pb [mg/l]	Cu [mg/l]	Φ Cu [mg/l]	Hg [μg/l]	Φ Hg [μg/l]	Zn [μg/l]	Φ Zn [μg/l]
1	1,460	1,289	0,015	0,015	6,446	4,158	0,087	0,090
2	1,118		0,015		1,869		0,092	

V Tab. 11 a Tab. 9 lze vidět, jak velký vliv na pH a vodivost výluhu má tvar vyluhovaného odpadu.

Tab. 11 Hodnoty pH a vodivosti u 4. měření

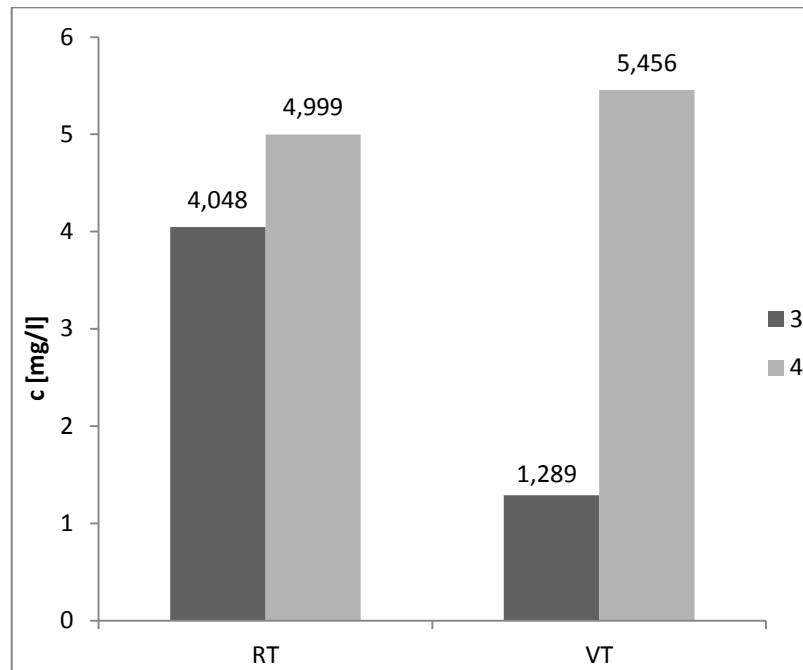
RT	pH [-]	Φ pH [-]	γ [mS/cm]	Φ γ [mS/cm]
1	12,39	12,44	15,50	15,45
2	12,48		15,40	
VT	pH [-]	Φ pH [-]	γ [mS/cm]	Φ γ [mS/cm]
1	12,85	12,66	16,85	16,92
2	12,47		16,98	

I přesto to, že v případě válečků nedocházelo k tak účinnému promíchávání, tak u některých stanovených prvků byly mírně vyšší koncentrace na vibrační třepačce (viz Tab. 12).

Tab. 12 Koncentrace stanovovaných prvků 4. měření

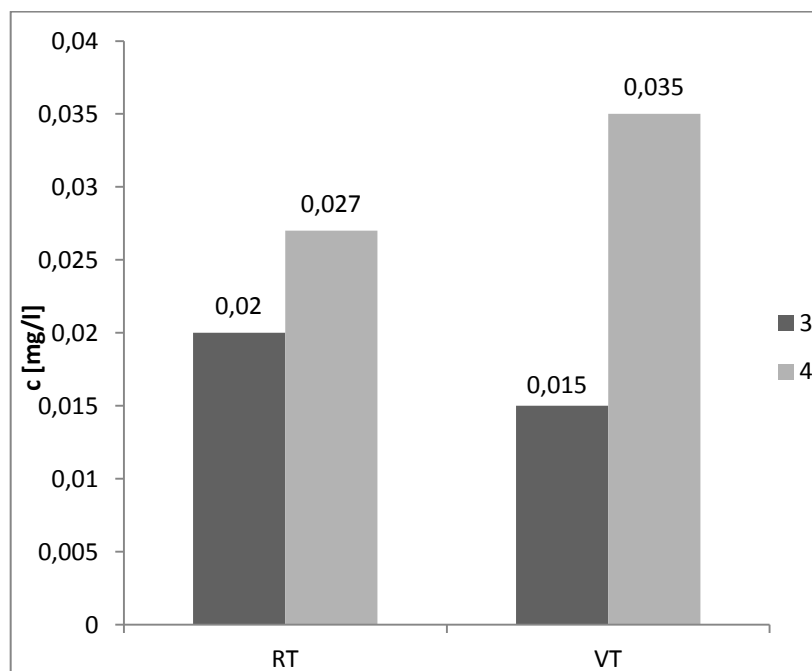
RT	Pb [mg/l]	Φ Pb [mg/l]	Cu [mg/l]	Φ Cu [mg/l]	Hg [μg/l]	Φ Hg [μg/l]	Zn [μg/l]	Φ Zn [μg/l]
1	4,952	4,999	0,025	0,027	7,832	9,767	0,087	0,084
2	5,045		0,029		11,701		0,081	
VT	Pb [mg/l]	Φ Pb [mg/l]	Cu [mg/l]	Φ Cu [mg/l]	Hg [μg/l]	Φ Hg [μg/l]	Zn [μg/l]	Φ Zn [μg/l]
1	5,316	5,456	0,033	0,035	5,785	7,101	0,083	0,080
2	5,596		0,037		8,416		0,077	

U olova (viz. Obr. 6) lze usuzovat, že v případě válečků je optimálnější použít rotační třepačku, protože se zde vyloužilo větší množství iontů olova než na vibrační. U drti je mírně vyšší koncentrace na vibrační třepačce.



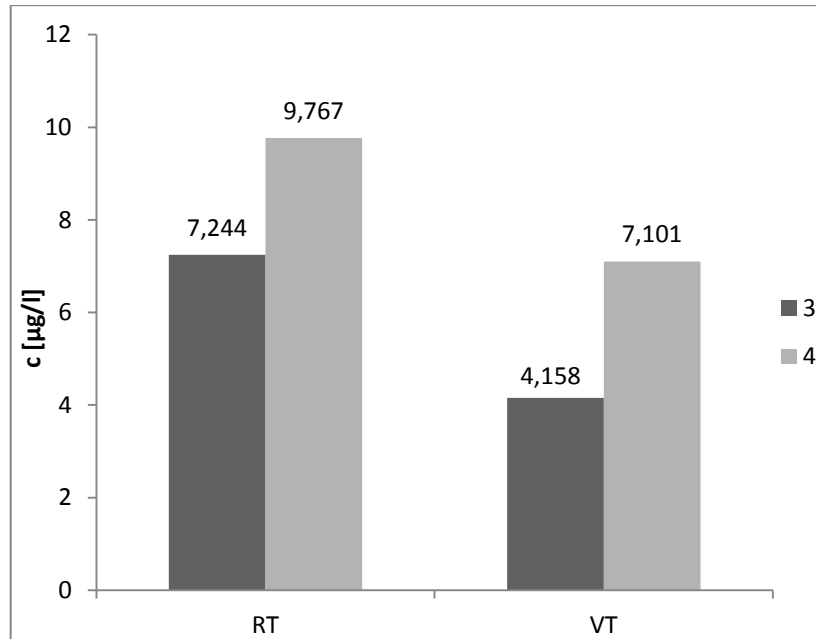
Obr. 6 Koncentrace Pb ve vyluzích v mg/l u měření č. 3 a 4

Mědi byly naměřeny koncentrace (viz Obr. 7) v podobných poměrech jako u olova, takže lze opět vyvodit, že pro vyloučení solidifikovaného odpadu je výhodnější použít vibrační třepačku u drti a rotační třepačku u válečků.



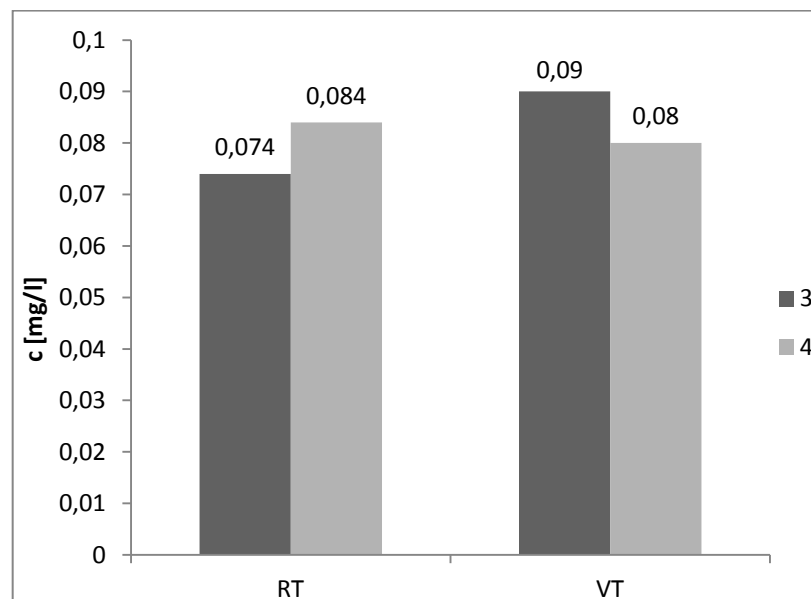
Obr. 7 Koncentrace Cu ve vyluzích v mg/l u měření č. 3 a 4

U rtuti (viz Obr. 8), jejíž koncentrace byla naměřena oproti olovu a mědi v mikrogramech na litr, dochází k lepšímu vyloužení na rotační třepačce a to jak v případě válečku, tak i u drti.



Obr. 8 Koncentrace Hg ve vyluzích v µg/l u měření č. 3 a 4

U zinku se nedá mluvit o jednoznačném výsledku (viz Obr. 9), protože v obou případech na obou třepačkách byly naměřeny velice podobné koncentrace.



Obr. 9 Koncentrace Zn ve vyluzích v µg/l u měření č. 3 a 4

Celkově lze na základě Tab. 9, Tab. 10, Tab. 11 a Tab. 12 říci, že koncentrace sledovaných prvků se řádově neliší a to jak pro válečky, tak pro drť. Jediný výrazný rozdíl byl v hodnotách pH a vodivosti. Při výluhu válečků na vibrační třepačce došlo k silnému obroušení stěn, vlivem intenzivnějšího promíchávání a proto je lepší u monolitických odpadů použít vibrační třepačku, kde nedochází ke skoro žádnému obroušení. U drti je tomu naopak a je lepší použít rotační třepačku, protože je zabráněno sedimentaci na dno nádoby.

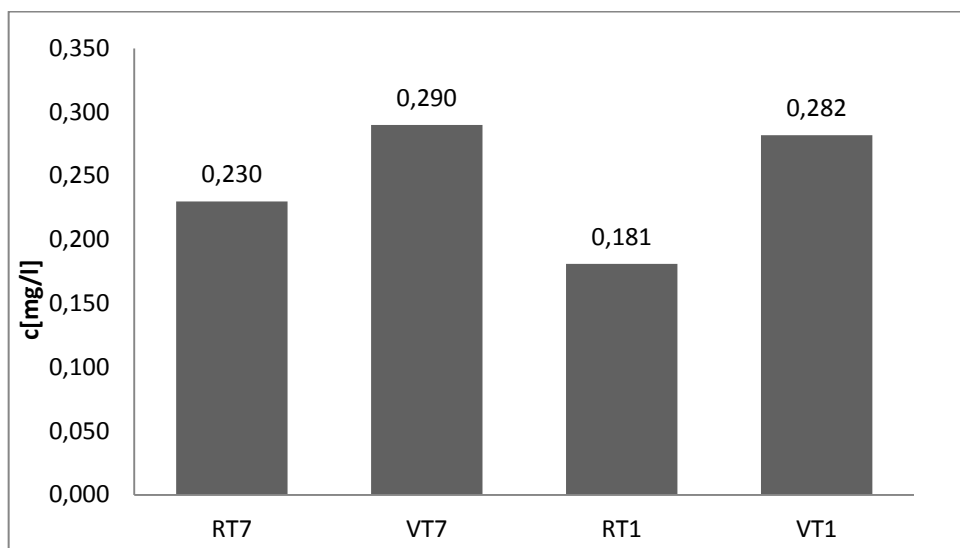
6.4 Měření č. 5

Hlavním cílem tohoto měření bylo zjištění, zda doba 24 hodin je dostatečná k dosažení maximální koncentrace stanovovaných prvků a proto byla provedena dvě měření, jedno 24 hodinové a jedno 7 denní. Vedlejším cílem bylo ověřit naměřené koncentrace ve výluzích u měření č. 2 (viz kapitola 6.2).

Tab. 13 Hodnoty pH, vodivosti a koncentrace stanovených prvků u měření č. 5

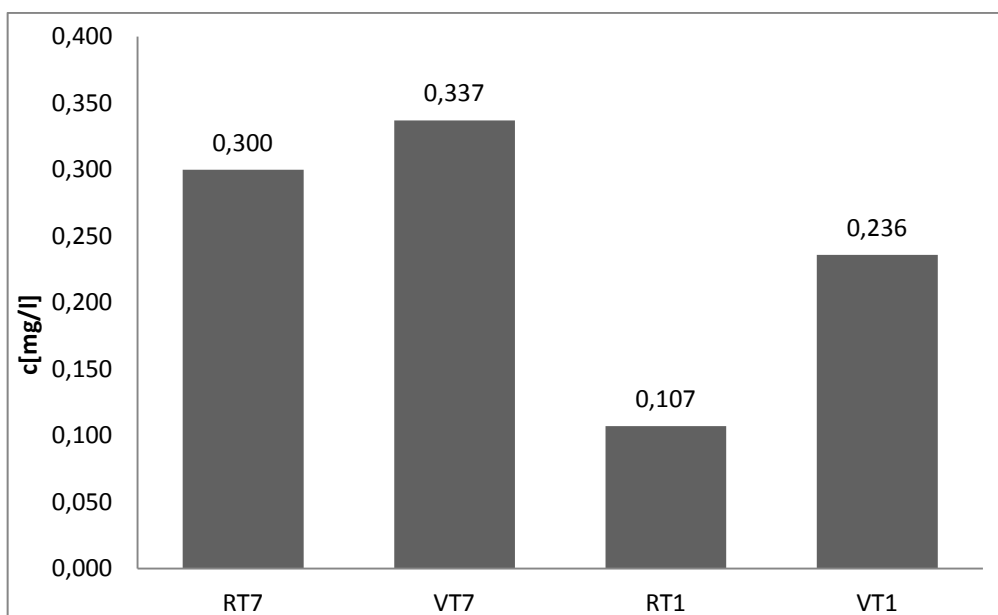
1 den		pH [-]	γ [mS/cm]	Pb [mg/l]	Zn [mg/l]
RT1	1	10,46	54,3	0,181	0,107
VT1	2	10,51	52,7	0,282	0,236
7 dní		pH [-]	γ [mS/cm]	Pb [mg/l]	Zn [mg/l]
RT7	1	10,61	54,8	0,230	0,300
VT7	2	10,62	54,3	0,290	0,337

U pH a vodivosti bylo prokázáno, že je doba 24 hodin výluhu je dostačující, protože na obou třepačkách byly naměřeny hodnoty takřka stejné bez ohledu na to, zda vyluhovací test trval sedm nebo jeden den (viz Tab. 13).



Obr. 10 Koncentrace Pb ve výluzích v mg/l u měření č. 5

U olova bylo zjištěno, že za 24 hodin nedojde k maximálnímu vyloužení na rotační třepačce, zatímco na vibrační třepačce se zdá, že koncentrace se s časem po jednom dni vyluhování, již dále moc nemění (viz Obr. 10).



Obr. 11 Koncentrace Zn ve výluzích v mg/l u měření č. 5

Tab. 14 Rozpuštěné látky u měření č. 5

	RT[mg/l]	VT[mg/l]
1	43,58	41,52
7	44,38	43,96

I u zinku jdou vidět výraznější rozdíly v koncentracích (viz Obr. 11) a lze tak usuzovat, že jeden den nestačí k ustálení ani na jedné třepačce, což potvrzují i koncentrace rozpuštěných látek (viz Tab. 14) a bylo by tedy vhodné, vylepšit tento pracovní postup a zjistit dobu potřebnou k ustálení, nicméně toto nepatří mezi cíle má bakalářské práce.

6.5 Měření č. 6

V tomto měření byl použit odpad č. 4, ve kterém byly známy zvýšené koncentrace selenu. Jedná se o měření s odpadem s nejnižší hustotou v této práci. Cílem bylo tedy zjistit koncentrace na obou třepačkách, ale hlavně zjistit statistickými metodami reprodukovatelnost výsledku. Mimo jiné zde byly použity i jiné typy láhví, které byly testovány na vibrační třepačce. Tyto láhve byly větší, než na jaké je konstruována vibrační třepačka, takže nebylo možné na nich provést vyluhovací testy. Pro lepší orientaci ve výsledcích byly láhve používané v minulých měřeních označeny "VT-k", které mají objem 2,4 litru, a láhve nově použité "VT-o", jejichž objem je 3,6 litru. U naměřených hodnot byl proveden Grubbsův test, který slouží ke zjištění odlehlých výsledků a jejich vyloučení a to s 95% pravděpodobností. Dále byl použit Fisherův "F" test a T-test na shodnost výsledků. Bylo tak zjištěno, zda se výsledky jednoho typu měření liší od typu jiného. K získání výsledku testu bylo nutné provést řadu dílčích výpočtů, které není potřeba uvádět. Výpočty vycházely z programu Microsoft Office 2007 a z odborné literatury. [9]

Tab. 15 Hodnoty pH, vodivosti a Grubbsův test u měření č. 6 na rotační třepačce

RT	pH [-]	γ [mS/cm]	Grubbsův test	Se [mg/l]	Grubbsův test
1	12,51	41,30	x	55,72	Neodlehlá
2	12,49	38,00	Odlehlá	46,36	Odlehlá
3	12,47	42,40	x	65,63	x
4	12,47	41,40	x	60,55	x
5	12,46	40,30	Neodlehlá	58,06	x
6	12,47	44,40	Neodlehlá	70,93	Neodlehlá
Φ	12,48	41,96	x	62,18	x
Směrodatná odchylka		1,39	x	5,47	x

Při měření na vibrační třepačce, bylo zjištěno pomocí Grubbsova testu, že hodnota číslo 2, která je nejmenší ve vodivosti i koncentraci selenu, je statisticky odlehlá (viz Tab. 15) jak pro vodivost, tak i pro koncentraci selenu ve vyluzích. Nejpravděpodobněji byla

chyba způsobena špatným vymytím láhve před začátkem měření. Proto byly tyto dvě hodnoty vyloučeny ze statistického souboru, aby nedocházelo ke zkreslení průměrů. Poté byl proveden nový Grubbsův test a druhá nejmenší hodnota se již ukázala jako neodlehlá u vodivosti i u koncentrace selenu.

Tab. 16 Hodnoty pH, vodivosti a Grubbsův test u měření č. 6 na vibrační třepačce "VT-k"

VT-k	pH [-]	γ [mS/cm]	Grubbsův test	Se [mg/l]	Grubbsův test
1	12,52	45,60	x	88,00	Neodlehlá
2	12,51	47,70	Neodlehlá	77,70	x
3	12,45	41,40	x	63,55	x
4	12,15	33,00	x	35,82	x
5	12,10	31,10	x	30,23	x
6	12,05	29,38	Neodlehlá	25,47	Neodlehlá
Φ	12,30	38,03	x	53,46	x
Směrodatná odchylka		6,66	x	24,21	x

V případě vibrační třepačky s klasickými vyluhovacími nádobami nebyla pomocí Grubbsova testu odhalena odlehlá hodnota, takže i přes velkou směrodatnou odchylku nejsou hodnoty odlehlé a všechny byly započítány do průměru (viz Tab. 16).

Tab. 17 Hodnoty pH, vodivosti a Grubbsův test u měření č. 6 na vibrační třepačce "VT-o"

VT-o	pH [-]	γ [mS/cm]	Grubbsův test	Se [mg/l]	Grubbsův test
1	12,32	31,40	x	32,01	x
2	12,29	30,40	x	29,35	x
3	12,29	30,20	x	29,52	x
4	12,10	29,90	Neodlehlá	28,58	Neodlehlá
5	12,25	40,70	Neodlehlá	58,08	Neodlehlá
6	12,14	34,30	x	38,21	x
Φ	12,23	32,82	x	35,96	x
Směrodatná odchylka		3,54	x	10,41	x

Tak jako u vibrační třepačky s klasickými láhvemi nebyly pomocí Grubbsova testu prokázány odlehlé hodnoty u vibrační třepačky s láhvemi s označením "VT-o" (viz Tab. 17).

Tab. 18 "F" a "t" test pro naměřené hodnoty č. 5

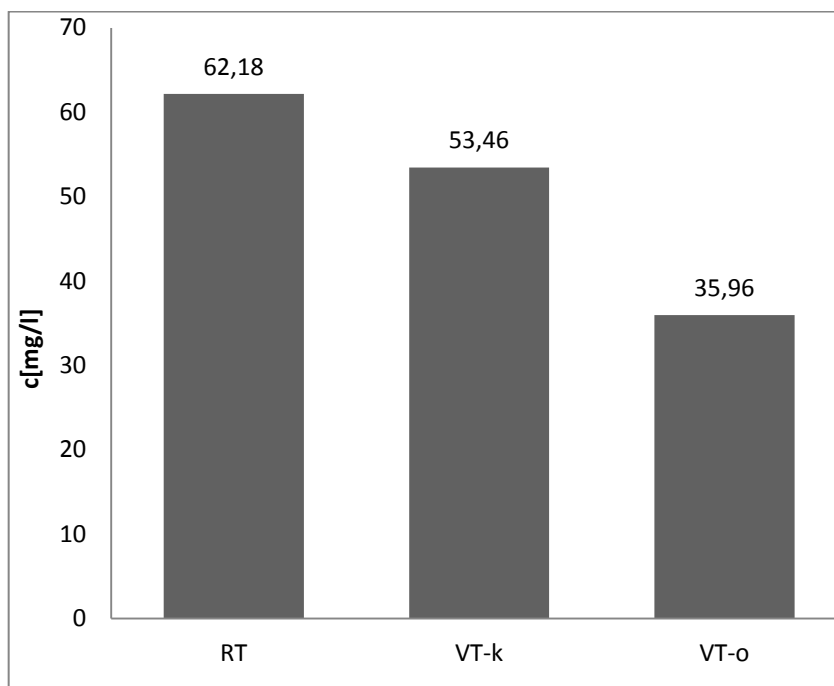
		F test	t test		F test	t test		F test	t test
RT a VT-k	pH	0,00	0,10	c	0,01	0,47	y	0,01	0,28
RT a VT-o		0,01	0,00		0,25	0,00		0,08	0,00
VT-k a VT-o		0,07	0,51		0,09	0,17		0,19	0,18

	nejsou stejné rozptyly
	statisticky nevýznamný
	statisticky významný

Z výsledku F a t testů (viz Tab. 18) lze usoudit, že použitím různých velikostí lahví a jiné třepačky dostáváme statisticky významně odlišné výsledky. Pokud použijeme stejný typ třepačky nebo stejnou velikost láhve není u tohoto odpadu na výsledcích odlišné tak, aby to opravňovalo zamítnout hypotézu, na hladině významnosti 5%, že jsou stejné. Lze tedy říci, že z hlediska statistiky nebylo dokázáno ani vyvráceno, že jsou výsledky shodné.

Tab. 19 Rozpuštěné látky u měření č. 6

RT	RL [mg/l]	VT-k	RL [mg/l]	VT-o	RL [mg/l]
1	23,74	1	23,74	1	17,01
2	20,14	2	27,21	2	16,45
3	25,42	3	25,80	3	16,46
4	24,63	4	13,12	4	16,21
5	23,45	5	16,85	5	21,51
6	28,30	6	16,28	6	19,16
Φ [mg/l]	24,28		20,50		17,80
Směr.odchylka	2,44		5,31		1,93



Obr. 12 Koncentrace Se ve výluzích v mg/l u měření č. 6

Podle naměřených hodnot (viz Tab. 12,13 a 14) lze říci, že nejmenší hodnoty byly naměřeny u láhví VT-o, které měly větší dno než VT-k a nedocházelo tak ke stejné intenzivnímu promíchání. Největší koncentrace selenu je na rotační třepačce (viz. Obr. 12). I přes relativně malou hustotu docházelo u vibrační třepačky k sedimentaci na dno nádoby. Měření na vibrační třepačce s různě velkými láhvemi ukázalo, jak je důležité brát v potaz i velikost láhví, protože koncentrace ve výluzích byly nejnižší právě na větší láhvi. Celkově vyplývá, že pro odpady s nízkou hustotou je výhodnější použít rotační třepačku, což prokázalo i stanovení rozpuštěných látek ve výluzích, kde se situace opakuje a nejvyšší koncentrace rozpuštěných látek je na rotační třepačce (viz Tab. 19).

6.6 Měření č. 7

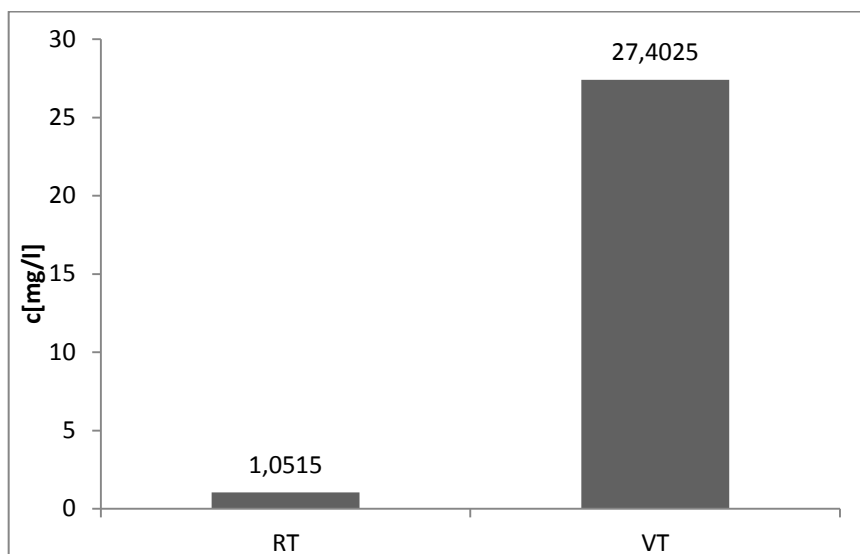
Oproti minulým měřením byl použit postup podle TCLP (viz 1.3.1), kde hlavním rozdílem je to, že vyluhovací kapalina je 1M vodný roztok kyseliny octové a LS je 20:1. Vodivost nebyla stanovována vzhledem ke kyselému charakteru kyseliny octové. V postupu práce při TCLP je doba výluhu stanovena na 18 ± 2 hodin, což ovšem bylo v tomto případě změněno na 24 hodin, aby byl zachován stejný čas, jak u předešlých měření

Tab. 20 pH, vodivosti a koncentrace stanovených prvků u měření č. 7

RT	pH [-]	θ pH [-]	Pb [mg/l]	θ Pb [mg/l]	Zn [mg/l]	θ Zn [mg/l]
1	7,37	7,375	1,031	1,0515	0,1574	0,16135
2	7,38		1,072		0,1653	
VT	pH [-]	θ pH [-]	Pb [mg/l]	θ Pb [mg/l]	Zn [mg/l]	θ Zn [mg/l]
1	5,01	5,06	26,515	27,4025	0,27775	0,30975
2	5,11		28,29		0,34175	

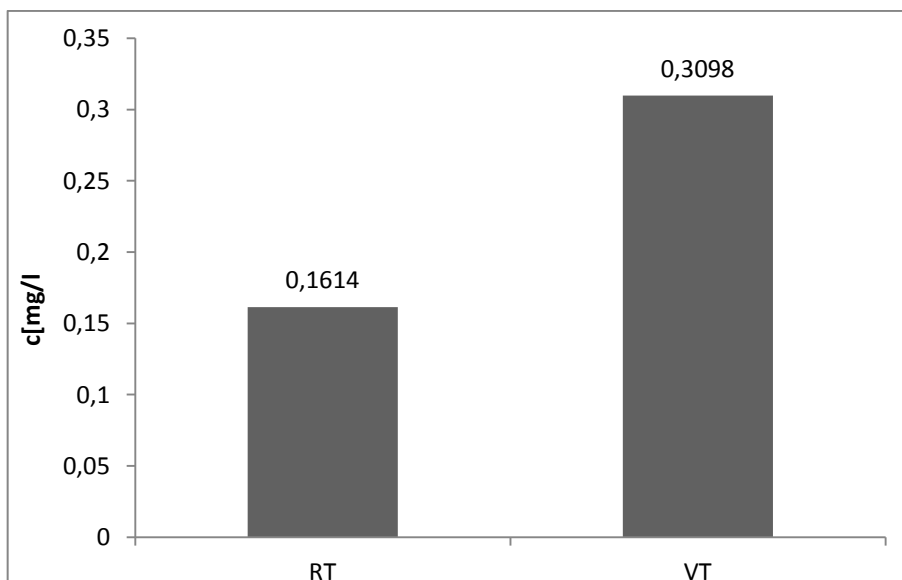
U rotační třepačky došlo k neutralizaci vodného roztoku kyseliny octové a na třepačce vibrační se pH udrželo v kyselé oblasti (viz tab. 20). Při postupu podle TCLP, by výsledný výluh měl mít pH menší než 5, což se ani v jednom případě nestalo a mohlo by to být způsobeno odchýlením se v pracovním postupu a jeho úpravou pro potřebu porovnatelnosti výsledků.

Naměřené koncentrace olova je o řád vyšší na vibrační třepačce než na rotační (viz Tab. 20 a Obr. 13), což odpovídá i naměřenému pH a lze tedy říci, že rotační třepačka je pro stanovení prvků při TCLP méně vhodná než vibrační, kde nedochází vlivem rotačního promíchávání k neutralizaci vyluhovací kapaliny odpadem a vlivem neutrálního prostředí se vylouží menší koncentrace, než v prostředí kyseljším ve kterém jsou kovy více rozpustné. Zajímavá je analogie s měřením č. 2 (viz 6.2), kde koncentrace olova byla naměřena v obdobném poměru ovšem v jiných řádech a ve velmi zásaditém prostředí.



Obr. 13 Koncentrace Pb ve vyluzích v µg/l u měření č. 7

U zinku (viz Tab. 15 a Obr. 14) tak jako u olova byly stanoveny vyšší koncentrace na vibrační třepačce, ale ne s již tak markantním rozdílem, protože zinek se na rozdíl od olova ochotně rozpouští i při neutrálním pH.



Obr. 14 Koncentrace Zn ve vyluzích v mg/l u měření č. 7

Naměřené hodnoty tedy ukazují na to, že při TCLP jsou naměřeny vyšší koncentrace na vibračních třepačkách, což má i praktickou výhodu a to, že u vibračních třepaček hrozí nebezpečí nahromadění plynů, které se uvolní při rotačním protřepávání vlivem silně kyselého prostředí, a mohlo by dojít k vytlačení zátky láhve a vylití obsahu vyluhovací láhve.

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo porovnat výsledky vyluhovacích testů vybraných odpadů při použití vibračních a rotačních třepaček. Při měření byly použity tři různé druhy odpadu a solidifikát ze dvou z nich.

Jednoznačně říct, která třepačka je vhodnější obecně nelze, minimálně to tedy v této práci nebylo prokázáno, jelikož záleží na celkové charakteristice odpadu. Z praktického hlediska je ale lepší použít vibrační třepačku, protože u rotační hrozí nebezpečí vylití při špatném uzavření láhve zátkou, vzhledem k faktu, že se při výluhách uvolňují plyny, které by mohly zátku nadzvednout.

Bylo zjištěno, že doba výluhu jednoho dne se zdá nedostatečná, protože bylo provedeno měření jednodenní a sedmidenní. Koncentrace se dále měnila s časem, ale samotné poměry mezi koncentracemi třepaček zůstaly zachovány. Cílem práce nebylo zjišťovat dobu, za kterou se koncentrace přestane měnit, ale srovnat výluhy odpadů po jednom dni, takže hodnoty po jednodenním výluhu poskytly hodnotné informace, které posloužily cílům práce.

K ucelenějšímu souboru dat byl vytvořen solidifikovaný odpad, který byl po ztvrdnutí podroben loužení. Ukázalo se, že vliv tvaru solidifikátu má výrazný vliv na uvolňování těžkých kovů do prostředí.

V jednom měření byla použita metoda vyluhování TCLP, která je používána pro publikaci výsledků do odborných zahraničních článků a časopisů. Při tomto měření bylo zjištěno, že použití vibrační třepačky je výhodnější.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] VAN DER SLOOT, H.A, L. HEASMAN a Ph. QUEVAUVILLER. *Harmonization of leaching/extraction tests*. 1998. vyd. Amsterdam: Elsevier science B.V., 1998. ISBN 0-444-82080-7.
- [2] TOWNSEND, Timothy, Thabet TOLAYMAT, Helena SOLO-GABRIELE, Brajesh DUBEY, Kristin STOOK a Lakmini WADANAMBI. Leaching of CCA-threatened wood: implications for waste disposal. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, s. 16.
- [3] MOLDAN, Bedřich. *Ekologická dimenze udržitelného rozvoje*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2001, 102 s. ISBN 80-246-0246-6.
- [4] Integrovaný registr znečištění: Olovo a sloučeniny (jako Pb). [online]. [cit. 2013-04-24]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/74>
- [5] Integrovaný registr znečištění: Zinek a sloučeniny (jako Zn). [online]. [cit. 2013-04-24]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/106>
- [6] Integrovaný registr znečištění: Měď a sloučeniny (jako Cu). [online]. [cit. 2013-04-24]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/67>
- [7] Integrovaný registr znečištění: Rtuť a sloučeniny (jako Hg). [online]. [cit. 2013-04-24]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/88>
- [8] HASAN, S. H. a D. RANJAN. Agro-Industrial Waste: A Low-Cost Option for the Biosorptive Remediation of Selenium Anions. *Industrial*. 2010-10-06, vol. 49, issue 19, s. 8927-8934. DOI: 10.1021/ie100622c.
Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie10100622c>
- [9] HOLZBECHER, Závěš a Jaroslav CHURÁČEK. *Analytická chemie*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1987, 663 s.
- [10] *METHOD 1311: TOXICITY CHARACTERISTIC LEACHING PROCEDURE*. 1992. vyd. Dostupné z: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/1311.pdf>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

EPA Enviromental Protection Agency

LS poměr kapalné a pevné fáze

pE záporný logaritmický koeficient redoxního potenciálu

RT rotační třepačka

TCLP Toxicity Characteristic Leaching Procedure

VT vibrační třepačka

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Koncentrace Pb ve výluzích mg/l u měření č. 1	28
Obr. 2 Koncentrace Zn ve výluzích mg/l u měření č. 1	28
Obr. 3 Koncentrace Hg ve výluzích v $\mu\text{g/l}$ u měření č. 1	29
Obr. 4 Koncentrace Pb ve výluzích v mg/l u měření č. 2	31
Obr. 5 Koncentrace Zn ve výluzích v mg/l u měření č. 2	31
Obr. 6 Koncentrace Pb ve výluzích v mg/l u měření č. 3 a 4	34
Obr. 7 Koncentrace Cu ve výluzích v mg/l u měření č. 3 a 4	34
Obr. 8 Koncentrace Hg ve výluzích v $\mu\text{g/l}$ u měření č. 3 a 4	35
Obr. 9 Koncentrace Zn ve výluzích v $\mu\text{g/l}$ u měření č. 3 a 4	35
Obr. 10 Koncentrace Pb ve výluzích v mg/l u měření č. 5	37
Obr. 11 Koncentrace Zn ve výluzích v mg/l u měření č. 5	37
Obr. 12 Koncentrace Se ve výluzích v mg/l u měření č. 6	41
Obr. 13 Koncentrace Pb ve výluzích v $\mu\text{g/l}$ u měření č. 7	43
Obr. 14 Koncentrace Zn ve výluzích v mg/l u měření č. 7	43

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Složení solidifikovaného odpadu.....	21
Tab. 2 Popis dílčích měření	22
Tab. 3 Hodnoty pH a vodivosti u měření č. 1	27
Tab. 4 Koncentrace stanovovaných prvků u měření č. 1	27
Tab. 5 Rozpuštěné látky u měření č. 1	29
Tab. 6 Hodnoty pH a vodivost u měření č. 2.....	30
Tab. 7 Koncentrace stanovovaných prvků 2. měření.....	30
Tab. 8 Rozpuštěné látky u měření č. 2.....	32
Tab. 9 Hodnoty pH a vodivost 3. měření.....	32
Tab. 10 Koncentrace stanovovaných prvků 3. měření.....	33
Tab. 11 Hodnoty pH a vodivosti u 4. měření.....	33
Tab. 12 Koncentrace stanovovaných prvků 4. měření.....	33
Tab. 13 Hodnoty pH, vodivosti a koncentrace stanovených prvků u měření č. 5	36
Tab. 14 Rozpuštěné látky u měření č. 5.....	37
Tab. 15 Hodnoty pH, vodivosti a Grubbsův test u měření č. 6 na rotační třepačce	38
Tab. 16 Hodnoty pH, vodivosti a Grubbsův test u měření č. 6 na vibrační třepačce "VT-k"	39
Tab. 17 Hodnoty pH, vodivosti a Grubbsův test u měření č. 6 na vibrační třepačce "VT-o"	39
Tab. 18 "F" a "t" test pro naměřené hodnoty č. 5	40
Tab. 19 Rozpuštěné látky u měření č. 6.....	40
Tab. 20 pH, vodivosti a koncentrace stanovených prvků u měření č. 7	42