

Stabilizace/solidifikace odpadu s vysokým obsahem cínu

Bc. Štěpán Vinter

Diplomová práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí
akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Štěpán VINTER
Osobní číslo: T090248
Studijní program: N 2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Inženýrství ochrany životního prostředí

Téma práce: Stabilizace/solidifikace odpadu s vysokým obsahem cínu

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na téma stabilizace/solidifikace odpadů s obsahem amfoterních kovů.
2. Provedte experimentální studii stabilizace/solidifikace zadaného odpadu s vysokým obsahem cínu.
3. Získané výsledky kriticky zhodnoťte a písemně zpracujte.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

14. února 2011

Termín odevzdání diplomové práce:

13. května 2011

Ve Zlíně dne 14. února 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, 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 dne 20.5.2011

.....

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 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). 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 stabilizací/solidifikací odpadního kalu s vysokým obsahem cínu vznikajícího při výrobě plaveného skla. V experimentální části byly provedeny tři studie s různým typem pojiva: cementem, geopolymérem a popílkem. Účinnost jednotlivých metod byla testována z hlediska pevnosti v tlaku a vyluhovacím testem dle ČSN EN ISO 12 457. Bylo zjištěno, že do vodného média došlo k velmi nízkému vyluhování cínu u všech tří zkoumaných metod. Závěrem jsou jednotlivé metody zhodnoceny z pohledu finanční náročnosti.

Klíčová slova: stabilizace/solidifikace, geopolymérace, cement, fluidní popílek, vyluhovací test, pevnost v tlaku, cín, amfoterní kovy.

ABSTRACT

This thesis deals with the stabilization/solidification of waste sludge with a high tin content. The waste is generated during the manufacture of float glass. In the experimental section, three studies with different types of binders - cement, fly ash and geopolymer - were carried out. The S/S effectiveness was tested from the view of compressive strength and by leaching test according to the norm ISO 12 457. It was found that the leaching of tin into water were very low in all three tested methods. Finally, the tested methods are compared in terms of financial demands.

Keywords: stabilization/solidification, geopolymerization, cement, fluidized-bed combustion fly ash, leaching test, compressive strength, tin, amphopteric metals.

Rád bych poděkoval mému vedoucímu doc. Ing. Vratislavu Bednaříkovi, Ph.D. za odborné vedení a četné konzultace, které mi pomohly při psaní této práce. Dále bych chtěl poděkovat všem kolegům a laborantkám za pomoc při řešení experimentální části. A v neposlední řadě bych chtěl poděkovat svoji rodině za pomoc a poskytnutí podmínek pro studium.

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

Ve Zlíně dne 20.5.2011

.....

Podpis

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADŮ	12
1.1 ZÁKLADNÍ STABILIZAČNÍ/SOLIDIFIKAČNÍ TECHNOLOGIE	12
1.2 POJIVA.....	13
1.2.1 Anorganická pojiva.....	13
1.2.2 S/S s použitím popílku jako pojiva.....	15
1.2.3 S/S s použitím cementu jako pojiva	16
1.2.4 S/S s použitím geopolymery jako pojiva	18
1.2.5 Organická pojiva	19
1.2.6 Aditiva	19
1.3 OVLIVNĚNÍ S/S.....	20
1.4 ODPADNÍ KALY	20
1.5 HODNOCENÍ SOLIDIFIKÁTŮ	21
2 AMFOTERNÍ KOVY	22
2.1 MECHANISMUS IMOBILIZACE KONTAMINANTŮ	22
2.1.1 Kontaminanty	22
2.1.2 Anorganický odpad.....	22
2.2 MECHANISMUS IMOBILIZACE VYBRANÝCH AMFOTERNÍCH KOVŮ.....	24
2.2.1 Olovo	24
2.2.2 Zinek	25
2.2.3 Cín	25
2.2.4 Chrom	26
2.3 VLASTNOSTI AMFOTERNÍCH KOVŮ A PŘÍKLADY JEJICH S/S.....	28
2.3.1 Olovo	28
2.3.1.1 Vlastnosti	28
2.3.1.2 S/S odpadu s obsahem olova.....	28
2.3.2 Zinek	29
2.3.2.1 Vlastnosti	29
2.3.2.2 S/S odpadu s obsahem zinku.....	29
2.3.2.3 S/S odpadního kalu	30
2.3.3 Chrom	30
2.3.3.1 Vlastnosti	30
2.3.3.2 S/S odpadu s obsahem chromu	30
2.3.4 Cín	31
2.3.4.1 Vlastnosti	31
2.3.4.2 S/S odpadu s obsahem cínu.....	31
3 VYLUHOVACÍ TESTY	32
II PRAKTICKÁ ČÁST	34
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	35

4.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	35
4.2	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY	35
4.3	POUŽITÉ METODY	36
4.3.1	Stanovení sušiny odpadního kalu	36
4.3.2	Příprava standardů pro kalibraci XRF spektrometru	36
4.3.3	Kalibrační standardy	37
4.3.4	Kalibrace XRF spektrometru	39
4.3.5	Stanovení ztráty žiháním.....	39
4.3.6	Teoretický výpočet optimálního složení solidifikační směsi pro geopolymer.....	40
4.3.7	Příprava zkušebních těles solidifikovaného/stabilizovaného kalu	42
4.3.7.1	S/S pomocí geopolymerizace	42
4.3.7.2	S/S pomocí cementu	43
4.3.7.3	S/S pomocí fluidního popílku	44
4.3.8	Test na pevnost v tlaku u zkušebních těles	46
4.3.9	Vyluhovací test.....	46
4.3.10	Měření pH	47
4.3.11	Stanovení cínu metodou AAS	47
4.3.12	Stanovení rozpuštěného uhlíku	47
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	48
5.1	SUŠINA A ZTRÁTA ŽIHÁNÍM.....	48
5.2	XRF ANALÝZA	48
5.3	STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADU	50
5.3.1	S/S odpadního kalu geopolymerem.....	50
5.3.2	Pevnost v tlaku u těles z kalu solidifikovaného geopolymerem	51
5.3.3	Výluhy těles z odpadu solidifikovaného geopolymerem.....	52
5.3.4	Zkušební tělesa kalu stabilizovaného/solidifikovaného cementem.....	53
5.3.5	Pevnost v tlaku těles stabilizovaných/solidifikovaných cementem.....	53
5.3.6	Výluhy zkušebních těles stabilizovaných/solidifikovaných cementem	56
5.3.7	Zkušební tělesa z kalu solidifikovaného/stabilizovaného popílkem	57
5.3.8	Pevnost v tlaku těles stabilizovaných/solidifikovaných popílkem.....	57
5.3.9	Výluhy zkušebních těles stabilizovaných/solidifikovaných fluidním popílkem	61
5.4	EKONOMICKÉ HLEDISKO	61
	ZÁVĚR	63
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	64
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	69
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	70
	SEZNAM TABULEK	71

ÚVOD

Odpady provázejí člověka po celou dobu civilizace. Vznikají při průmyslové činnosti, zemědělství, dopravě a při běžném životě člověka, zejména v konzumní společnosti. Příroda je v lokálním i globálním měřítku schopna pojmout jenom omezené množství znečišťujících látek a odpadů. Proto je nutné se postarat o odpady a jejich škodlivého působení na okolí. Jednou z možností je solidifikace/stabilizace (S/S) odpadu, při které dochází k izolaci škodlivých látek od všech složek životního prostředí. Jedná se o fyzikálně-chemické úpravy odpadů, spočívající v jejich stabilizaci vhodnými přísadami, které sníží možnost vyluhování nebezpečných prvků a sloučenin. Při solidifikaci jde o převedení polotuhých anorganických i organických odpadů do pevných bloků. Typickým příkladem použití S/S je zneškodňování popelů ze spaloven odpadů, kalů vznikajících při čištění odpadních vod a některých radioaktivních odpadů [1].

Tato práce se zabývá stabilizací/solidifikací odpadu s vysokým obsahem cínu, který vzniká při výrobě plaveného skla [2]. Cílem je upravit tento odpad tak, aby mohl být dále využit a nemusel být ukládán na skládku. Teoretická část se dále zabývá stabilizací/solidifikací odpadu s amfoterními kovy. Práce navazuje na předchozí diplomové téma Zneškodňování odpadu s vysokým obsahem cínu. Skutečností je, že cín, oproti jiným těžkým kovům, je velmi málo toxický, tudíž literatura, která by se zabývala tímto problémem, je ve velmi malém počtu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADŮ

Skládkování jako tradiční způsob odstraňování odpadů se v poslední době stalo velmi náročnou činností hlavně z finančního hlediska a zpřísnění limitů jednotlivých koncentrací polutantů zapříčinilo, že v dnešní době není již preferováno. Navíc dle nařízení z Evropské unie 99/31/ES se musí objem ukládaných odpadů na skládky do roku 2020 snížit na 35 % úrovně roku 1995, tedy v České republice přibližně 2 miliony tun odpadu již nebude dále možné ukládat na skládky. Dalším problémem jsou nezákonné černé skládky a vyvážení přebytečného odpadu do oceánů, kdy dochází ke znečišťování životního prostředí. Proto se klade důraz na nové technologie nakládání s odpady. Jednou z nich je stabilizace/solidifikace [3-5].

Obecným cílem stabilizace/solidifikace (S/S) odpadů je imobilizovat složku, která kontaminuje odpad, a zamezit jejímu dalšímu šíření do okolního prostředí [6]. Aby bylo toto splněno, úspěšná S/S odpadu musí mít aspoň jedno z těchto kritérií [1]:

- snížit pohyblivost nebo rozpustnost škodlivé látky.
- zlepšit fyzikální vlastnosti a manipulovatelnost odpadu tím, že dochází k produkci pevné matrice bez volné kapaliny.
- snížení povrchu odpadů

Při stabilizaci dochází k přeměně kontaminantů na chemicky stabilnější formu pomocí chemických procesů nebo zachycením na vhodný sorbent. Při solidifikaci jsou odpady fixovány přídatným materiálem (hydraulická nebo organická pojiva), a tím dochází k jejich zpevňování. Je to proces, ve kterém se převádí roztok, suspenze nebo plyn adsorbovaný na vhodném sorbentu do formy bloků nebo zrn makroskopické velikosti. Solidifikaci lze rozdělit na dva případy [1, 7]:

- (1) vytvářejí se malé částičky, které jsou obalované solidifikačním médiem, a tím jsou izolované od životního prostředí. V tomto případě dochází k tzv. enkapsulaci.
- (2) malé částičky odpadu reagují se složkami solidifikačního média chemicky nebo s nimi vytvářejí směsi. Dochází tedy k fixaci.

1.1 Základní stabilizační/solidifikační technologie

Pro S/S odpadů před jejich trvalým uložením se používá cementace, bitumenace, vitrifikace a fixace do jiných vhodných materiálů [7].

Cementace je založena na mísení odpadu s cementem ve vhodném poměru, s případným přídavkem retardačních činidel a/nebo písku. Může sloužit pro výrobu tvárníc nebo jako konstrukční materiál na skládkách. Nejčastější použití této metody je u anorganických odpadů [7].

Bitumenace je proces, kdy odpady jsou zapuštěné v roztaveném bitumenu a při ochlazování bitumenu se částičky obalují solidifikačním médiem. Vhodné pro fixaci kalu a kapalných koncentrátů [7].

Vitrifikace je proces, který je založen na vytavení odpadu se sklotvornými látkami při teplotách okolo 1200 °C. Takto vysoké teploty zničí veškeré organické složky se vznikem velmi málo vedlejších produktů. Nejčastější použití je pro odpady obsahující těžké kovy a radionuklidy, které se při procesu včlení do struktury skla. Sklo je velmi odolné a rezistentní vůči vyluhování [7].

V poslední době se objevují stále nové S/S technologie, mezi něž patří využití jiných hydraulických pojiv namísto portlandského cementu. Dále to jsou technologie s použitím emulzifikovaných asfaltů, rozpustných fosfátů, modifikovaného sirného cementu, silikátů, polymerů anebo polysulfidu [7, 8].

1.2 Pojiva

S/S procesy lze obecně rozdělit na anorganické (na bázi cementu a pucolanová pojiva) a organické (termoplastické polymery). V některých případech lze kombinovat anorganická a organická pojiva [1]:

- Křemeliny s cementem a polystyrenem
- Polyuretanová pěna (PUR) s cementem
- Polymerní gely s křemičitany

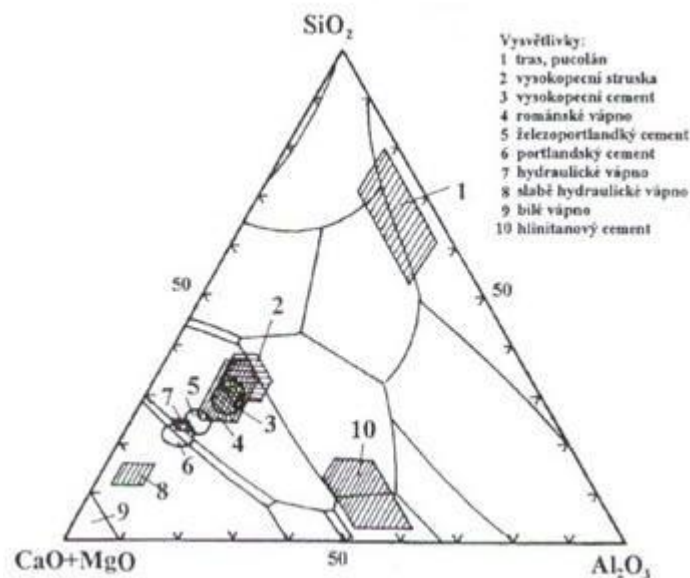
1.2.1 Anorganická pojiva

Anorganická pojiva dělíme na hydraulická a nehydraulická. Hydraulická pojiva po smíchání s vodou samovolně tuhnou na vzduchu i pod vodou. Řadíme mezi ně látky na bázi cementu, jako jsou cementy portlandské, struskové a struskoportlandské. Důležitým prvkem je voda, která musí být přítomná, buď v samotném odpadu, nebo je přidána zvlášť. Dochází ke kontaktu vody s cementovým práškem a vzniká tuhý produkt. Při tuhnutí dochází ke zvýšení pH a zmenšení měrného povrchu. Nejdůležitějším ukazatelem pórovitosti

a pevnosti konečného produktu je W/C faktor, který udává hmotnostní poměr vody k cementu. Cement se hydratuje optimálně při hodnotě W/C kolem 0,48. V případě, že je hodnota vyšší, se zvyšuje pórovitost a snižuje se pevnost produktu [1, 9].

Nehydraulická pojiva tuhnou na vzduchu karbonizací vzdušným oxidem uhličitým. Patří mezi ně bílé vápno a vápenný hydrát [9].

Na **obr. 1** je naznačeno složení nejběžnějších anorganických pojiv.



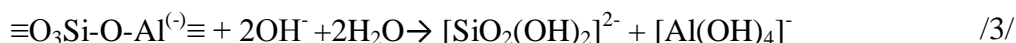
Obr. 1 Chemismus hlavních typů anorganických pojiv v soustavě $SiO_2 - (CaO+MgO) - Al_2O_3$ [9]

Zvláštním případem jsou pucolanová pojiva s vysokým obsahem sklotvorného materiálu, která netuhnou samovolně, ale pouze s přidavkem dalších látek, např. cementu nebo sádry. V přítomnosti hydroxidu vápenatého však vytvářejí hydratační produkty, které jsou podobné produktům hydratace portlandského cementu. Jedná se buď o přírodní pucolány – pemzu, tufy, tras a křemelinu – nebo o pucolány umělého původu – suché elektrárenské popílky, kalcinované břidlice a metakaolín [9].

Charakteristická reakce pro pucolány při teplotě 25 °C a pH = 12,45 je [10, 11]:



Vysoká koncentrace iontů OH^- vede k rozpuštění křemičitanů a hlinitanů, které následně stabilizují/solidifikují odpad [10, 11]:



1.2.2 S/S s použitím popílku jako pojiva

Popílek vzniká při spalování uhlí v elektrárenských a teplárenských kotlích. Jsou to malé poletující částice, které jsou zachycovány na filtrech. Mají obecně nízkou hustotu, vyznačují se obsahem SiO_2 a CaO a svými vlastnostmi se blíží pucolánovými pojivům. Popílký lze rozdělit na 2 stupně kvality C a F (podle americké klasifikace ASTM C 618). Charakteristickým znakem u popílku třídy C je, že vzniká při spalování uhlí nižší kvality a obsahuje vysoký podíl SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Jejich zastoupení v popílku musí být minimálně 50 %. V malých množstvích jsou přítomny oxidy Ti, Ca, Mg, Na, K a SO_3 . Oproti tomu popílek třídy F vzniká spalováním antracitu a lignitu, obsahuje vysoký podíl SiO_2 a suma oxidů SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 musí být minimálně 70 %. Dalším kritériem podle, kterého lze rozdělit popílký, je obsah CaO . U stupně C je to v rozmezí 15 – 40 % hm., u stupně F v rozmezí menším než 5 % [12-14]. Složení vybraných vzorků popílků vznikajících při spalování uhlí je uvedeno v **tab. 1**.

Tab. 1.: Jednotlivé příklady různých složení popílků

Vzorek č.	1 ^{a)} [%]	2 ^{b)} [%]	3 ^{c)} [%]	4 ^{d)} [%]	5 ^{e)} [%]	6 ^{f)} [%]
SiO_2	33,8	34,2	63,91	55,9	50,1	61,4
Al_2O_3	18,7	19,3	21,51	32,3	28,3	33,0
CaO	26,5	25,8	3,94	2,28	8,2	0,6
SO_3	1,80	2,20	-	0,37	0,4	-
Fe_2O_3	4,80	5,64	5,86	3,48	4,0	1,1
MgO	5,40	5,07	1,84	2,72	2,0	0,3
K_2O	0,36	0,52	1,67	4,60	0,9	0,1
Na_2O	2,04	2,04	0,68	0,60	0,5	0,1

^{a)} Nebraska, USA [15]

^{b)} Naperville, USA [16]

^{c)} Los Barrios, Španělsko [17]

^{d)} Shanghai, Čína [4]

^{e)} Sasolburg, South Africa [18]

^{f)} Queensland, Australia [18]

Fyzikálně je popílek velmi jemným prachem o zrnitosti 1 až 400 mikrometrů se sklovitou strukturou a oblémi tvary zrn. Jeho hlavním charakteristickým znakem je reaktivita, daná

velkým povrchem částic, a nízká ztráta žíháním. Při zpracování je nutná rychlá manipulace s míchanou směsí jinak dochází ke snížení pevnosti [12].

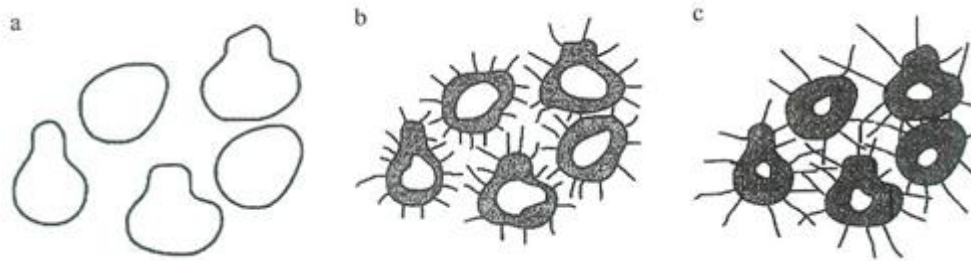
Princip S/S pomocí popílku spočívá v tvorbě hydrátů, obdobně jako při použití portlandského cementu. Dochází ke vzniku hydrátů vápenato-křemičitého ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, označovaného jako C-S-H), hydrátů monosíranu hlinito-vápenatého ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) a trisíranu hlinito-vápenatého ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) - tzv. etringitu v matici. Dle studií je tuhnutí popílku založeno na systému $\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{CaSO}_4-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ a v případě odpadu s větším množstvím Al_2O_3 dochází k tvorbě tzv. Friedlovy fáze ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), která je schopná velmi účinně stabilizovat ionty kadmia [19].

Popílek se při S/S odpadu používá nejvíce v kombinaci buď s portlandským cementem, nebo vápnem. Jednou z jeho výhod oproti cementovým pojivům je množství vody potřebné k S/S odpadu, které činí u popílku pouze 10 % hm. vody k tuhnutí na rozdíl od 40 % hm. u cementu [12]. Například v případě vzorku č. 2 (viz **tab. 1**) se dosáhlo nejlepší S/S při smíchání 45 % hm. popílku, 5 % hm. portlandského cementu a 50 % hm. odpadního kalu obsahujícího 31,5 % hm. vody [19].

1.2.3 S/S s použitím cementu jako pojiva

Cement je jemně mletá anorganická látka, která po smíchání s vodou vytváří kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních procesů a reakcí. Po zatvrdnutí si zachovává svoji pevnost a stálost také ve vodě. Matrice založené na bázi cementu jsou výhodné pro S/S odpadů díky minimální finanční náročnosti a jejich alkalita v řadě případů snižuje rozpustnost většiny anorganických sloučenin toxických kovů. Na druhou stranou se velmi těžko používá pro stabilizaci/solidifikaci odpadu s vysokým obsahem organické hmoty [20, 21].

Samotný proces tuhnutí a tvrdnutí je založený na vzniku hydratačních produktů. Po smíchání cementu s vodou jsou nehydratovaná zrna cementu dispergována ve vodě (viz **obr. 2a**). Dochází k proniknutí vody do suchých cementových zrn a začínají se tvořit krystaly hydratovaných vápenatých hlinitokřemičitanů vyrůstající jako jemná vlákna ze zrn (viz **obr. 2b**) a postupně vzniká pevná matrice. Dochází k růstu krystalů, které zvyšují pevnost cementu, a začíná se tvořit krystalová síť (viz **obr. 2c**), do které se právě jednotlivé nebezpečné složky odpadů fixují [22].

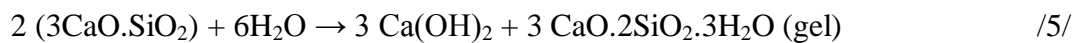


Obr. 2 Hydratace cementu [22]

Jestliže se voda v tuhnoucí směsi neustále vyměňuje nebo je jí přebytek, může nastat až úplná hydrolyza slínekových minerálů (C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF), kdy produktem je křemičitý gel:



S malým množstvím vody vede reakce při normální teplotě ke vzniku hydrosilikátů podle schématu:



Současně nastává přesycování roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – portlanditem (označovaným také jako CH), který se později vylučuje v jemných krystalcích, nejčastěji destičkovitého tvaru. Tento hydroxid dává pórovému roztoku v tuhoucím cementu alkalickou reakci ($\text{pH} = 12,4$) [10].

Použití portlandského cementu se v poslední době stalo nejpoužívanější metodou při S/S odpadu s obsahem anorganických kontaminantů - viz **tab. 2**. Dochází k reakci mezi vodou a materiálem na bázi křemičitanu. Vzniká pórovitá pevná látka s výbornou manipulovatelností. Pokud reaguje portlandský cement se síranem, vzniká etringit $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}]$ [19, 23].

Tab. 2 Jednotlivé příklady optimálních poměrů při použití portlandského cementu pro S/S odpadu

Studie	typ cementu	druh odpadu	toxické prvky	Poměr (% hm.)
1. [17]	II.	popílek	Zn, Sn, Pb, Cd, Cr	1,0 (MSWI ^a) + 0,3 (PC ^b) + 0,25 (voda)
2. [23]	I, II.	kontaminovaná půda	Zn	10 % (PC)
3. [24]	I.	odpad	Pb	90% (PC) + 10 % (odpad)
4. [25]	I.	kontaminovaná půda	As, Cd, Hg, Pb	70 % (půda)+25 % (PC) + 2 % (SA ^c)
5. [26]	I.	kontaminovaná půda	Pb	33 % (PC)
6. [6]	I.	odpadní kal	Pb, Zn, Cu, Fe, Mn	20 % (PC)
7. [27]	I.	odpad	Zn, Cd, Pb	40 % (odpad): 60 % (cement)

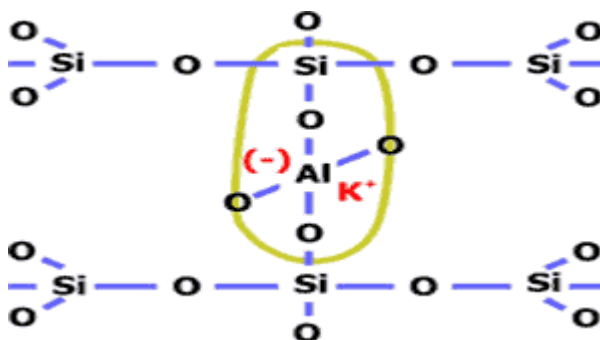
^{a)} MSWI – popílek ze spalovny komunálních odpadů

^{b)} PC – portlandský cement

^{c)} SA - aditivum

1.2.4 S/S s použitím geopolymery jako pojiva

Geopolymery jsou anorganické polymerní materiály, které jsou připravované polykondenzační reakcí hlinitokřemičitanových materiálů a vodního skla v alkalickém prostředí při laboratorní teplotě a tlaku. Suroviny pro přípravu geopolymery mohou být materiály odpadního charakteru, jako jsou elektrárenské popílky, strusky z metalurgických procesů a jiné anorganické odpady nebo přírodní materiály jako jsou jíly, kaolíny. Geopolymery tvoří síť složenou z tetraedrů SiO_4 a AlO_4 , které mezi sebou sdílejí kyslíky a tvoří řetězce či kruhy spojené Si-O-Al můstky. Je nutná přítomnost kationtů (K^+ , Ca^{2+} , Na^+) pro vyrovnání náboje, protože přítomnost kationtu Al^{3+} v tetraedru vyvolává lokální nábojový deficit, viz Obr. 3 [17, 28].



Obr. 3 Chemická struktura základního geopolymery [29]

Základní empirický vzorec geopolymeru dle Davidovitse:



kde M je atom K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ; n je stupeň polykondenzace, z je číslo 1, 2 nebo 3. V některých případech se můžou vyskytnout i Li^+ , Ba^{2+} , NH_4^+ a H_3O^+ kationty [28].

Předpokládá se, že základním mechanismem geopolymerizace je polykondenzace monomerních prekursorů Si a Al vzniklých rozpuštěním hlinito-křemičitanové struktury, založená na rozpadu vazeb, migraci, polymerizaci a reakci s nerozpuštěnými částicemi odpadu na zbývajícím povrchu [30].

Geopolymery, které jsou připraveny ze strusky a popílku, jsou schopny účinně imobilizovat polutanty jako Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Nb, Ni, Pb, Sn, Th, U, Y a Zr, a proto se používají pro S/S odpadů s obsahem těžkých kovů [28]. V řeci čísel se například podařilo stabilizovat/solidifikovat pomocí geopolymeru důlní hlušinu s obsahem těžkých kovů následovně: Pb z 60 %, Cr z 50 % a Zn se 40 procentní účinností. Tím bylo prokázáno, že při formování struktury geopolymerů mají velký vliv rozdílné vlastnosti iontů kovů, ať už z chemického či fyzikálního hlediska, a proto dochází k tak rozdílné úspěšnosti S/S [18].

1.2.5 Organická pojiva

Primární využití organických pojiv je solidifikace radioaktivního odpadu a nebezpečných organických látek, které nelze odstranit spalováním. Do této skupiny lze zařadit bituménové (asfaltové) živice, polyethylen, polyestery, polybutadien, epoxidy a některé termoplasty. Nevýhodou je, že organická pojiva často podléhají rozkladu, díky environmentálním faktorům jako je UV záření a biologické procesy. Dalším problémem je, že některá organická pojiva jsou hydrofobní a nelze je použít na S/S odpadu s vysokým obsahem vody [1].

1.2.6 Aditiva

Aditiva se nejvíce používají u anorganických pojiv, kde snižují mobilitu specifických kontaminantů a zlepšují vlastnosti v pevné fázi. U cementových a pucolánových pojiv zmírňují vliv možných inhibitorů procesu S/S. Jako aditiva se používají hydroxid vápenatý, uhličitan sodný, rozpustné křemičitany při stabilizaci pomocí portlandského cementu atd. U S/S pomocí organických pojiv se nejvíce osvědčilo aktivní uhlí pro imobilizaci kontaminantů. Používané jsou také modifikované jíly a dřevěné uhlí [1, 9].

1.3 Ovlivnění S/S

Solidifikace může být ovlivněna mnoha faktory. Mezi nejdůležitější patří obsah vody, okolní teplota, poměr sušiny odpadního kalu k pojivu (WS/B) a chemické složení odpadu. Ovlivnění chemickými složkami zahrnuje znemožnění chemické vazby mezi odpadem a solidifikačním materiálem, zpomalení tuhnutí, snížení stability materiálu, zvýšení vyluhovatelnosti nebezpečných složek a snížení fyzikální pevnosti konečného produktu. Je velmi těžké stanovit práh, za kterým již určitá látka proces S/S neovlivňuje. Všechno závisí na typu a koncentraci kontaminantu. Nejvíce ovlivnitelné jsou S/S procesy s cementovými pojivy. Stabilizaci lze ovlivnit nechtěnými chemickými reakcemi a nekompatibilními chemikáliemi [1].

Při používání pucolánových pojiv je problémem přítomnost specifických chemických složek, jako jsou maziva ve vysokých koncentracích. Další inhibující složkou mohou být chloridy, rozpustné soli a jiné organické látky [1]. Přehled nejvýznamnějších faktorů ovlivňujících S/S je shrnut v **tab. 3**.

Tab. 3.: Vybrané faktory, které mohou ovlivnit proces S/S [1, 22]

Ovlivňující sloučeniny	mechanismus
Kovy (Pb, Cr, Cd, As, Hg)	mohou zvýšit dobu tuhnutí u cementových pojiv
Kovové sloučeniny a komplexy	zvyšují dobu tuhnutí a snižují stálost cementu
Cu, Pb a Zn	zhoršují fyzikální vlastnosti u odpadu solidifikovaného cementem
Rozpustné soli Mn, Sn, Zn, Cu, Pb	snižují pevnost konečného produktu, zvyšují vyluhovatelnost a snižují stabilitu matrice
Polární organické látky	zpomalení tuhnutí cementu
Nepolární organické látky	zpomalení tuhnutí cementu, snížení pevnosti konečného produktu
Těkavé organické látky	nelze je účinně imobilizovat

1.4 Odpadní kaly

Odpadní kaly jsou disperzní média tvořena suspenzí různých směsí látek v kapalné fázi, které vznikají ve velkém množství jako odpad v různých průmyslových technologiích. Často obsahují toxické látky, které jsou nebezpečné pro životní prostředí. Proto jedna z možností jejich úprav je solidifikace. Největším zdrojem znečištění jsou galvanické kaly, které jsou v České republice produkovány až v několika tisících tunách ročně. Pro srovnání v Portugalsku je produkováno 4000 t/ročně a v evropských zemích okolo 150 000 t/ročně

galvanických kalů. Jejich hlavní složkou jsou těžké kovy jako zinek, nikl, chrom, měď (10 % hm.), olovo, kadmium atd. Jsou nebezpečné pro svoji velmi snadnou vyluhovatelnost. Další nebezpečné kaly jsou ze strojírenského a sklářského průmyslu [9, 31].

1.5 Hodnocení solidifikátů

Výsledný produkt solidifikace lze hodnotit podle několika kritérií, které můžeme rozdělit na fyzikální a chemické. Z fyzikálních vlastností se testuje pevnost, při které se zjišťuje, jak je produkt odolný proti mechanickému namáhání a proměnlivosti klimatických faktorů, např. střídání mrazu a tání nebo vlhnutí a vysychání. Z chemického hlediska se testuje vyluhovatelnost kontaminantů v loužicím médiu (deionizovaná voda a vodné roztoky kyseliny sírové a dusičné simulující kyselý dešť). Dále lze použít roztok kyseliny octové, která vzniká v anaerobní fázi biodegradace v prostředí skládky odpadů. Porovnáním výluhů před a po provedení solidifikace lze zjistit schopnost solidifikátů imobilizovat nebezpečné složky přítomné ve zneškodňovaných odpadech. Z hlediska zákonů je provedení testů vyluhovatelnosti pro nebezpečné odpady stanoveno danou vyhláškou MŽP č.294/2005 Sb [1, 9].

2 AMFOTERNÍ KOVY

Amfoterní kovy jsou reaktivní jak v silně kyselém, tak i silně zásaditém prostředí, avšak při změně pH do oblasti neutrální přechází tyto kovy do nerozpustné formy a nemohou již kontaminovat životní prostředí. Do této skupiny můžeme zařadit Al, Be, Sn, Pb, Zn, Ga aj. [32]. V následujícím textu jsou vybrány příklady jen některých amfoterních kovů. Dále byly vybrány kovy, které nejsou samy o sobě amfoterní, ale jejich sloučeniny vykazují amfoterní charakter např. $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

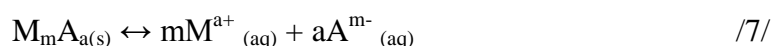
2.1 Mechanismus imobilizace kontaminantů

2.1.1 Kontaminanty

Odpady jsou kontaminovány kovy, kovovými sloučeninami, organickými látkami různého typu a jinými složkami jako jsou anionty. Sloučeniny obsahující kov a samotné kovy jsou z odpadu velmi těžko odstranitelné. Nelze je odstranit chemicky nebo metodami, které probíhají za vysokých teplot [1].

2.1.2 Anorganický odpad

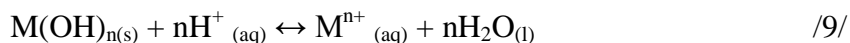
Odpady, ve kterých obvykle reaguje kov s vodou a probíhá při nich hydrolyza. Řídí se podle rovnice rozpouštění obecné sloučeniny M_mA_a :



kde je M^{a+} - kation a A^{m-} - anion. A součin rozpustnosti je:

$$K_{sp} = [\text{M}^{a+}]^m [\text{A}^{m-}]^a \quad /8/$$

kde je v hranatých závorkách koncentrace a K_{sp} závisí na tlaku a teplotě. Obecně pokud reaguje hydroxid kovu se silnou kyselinou, vzniká kovový ion a voda.



Kovový ion se zde nachází jako suma produktů hydrolyzy $[\text{M}(\text{OH})^{n-1}, \text{M}(\text{OH})^{n-2}]$ a komplexů $[\text{MCO}_3^{n-2}, \text{MSO}_4^{n-2}]$. Podle hodnot rozpustnosti bychom měli být schopni určit, která forma je nejstabilnější a jakou technologii eventuálně bychom mohli použít. Rozpustnost jednotlivých sloučenin kovů je znázorněna v **tab. 4**. S tím, že čím vyšší hodnota $\text{p}K_{sp}$, tak tím nižší rozpustnost. $\text{p}K_{sp}$ kde $\text{p}X = -\log_{10}(X)$.

Tab. 4.: Hodnoty pK_{sp} pro vybrané kovy

Kov	hydroxid	uhličitan	síran	sulfid
Cd	14,30	11,60		28,44
Cr (III)	30,20		0,50	
Pb	19,90	13,48	7,71	27,47

Byl studován mechanismus pro S/S odpadu s obsahem kadmia a olova, přičemž bylo zjištěno, že kadmium ve formě $\text{Cd}(\text{OH})_2$ mělo velmi malou rozpustnost a velmi nízkou koncentraci ve výluhu [1]. V citované studii je tento jev vysvětlen velmi rychlou tvorbou nerozpustné sraženiny $\text{Cd}(\text{OH})_2$ srážecí reakcí mezi C-S-H (kalcium-silikátový hydrát) a $\text{Ca}(\text{OH})_2$. U systému Pb/cement došlo k výrazně horší srážecí reakci hlavně kvůli přítomnosti hydroxidových, síranových a dusičnanových iontů [1]. Došlo k obalení zrněk slínku nepropustnou vrstvou a zpomalení tuhnutí cementu, což resultovalo v přichycení zrněk olovnaté soli na povrch a k propuštění vody [1].

Minimální rozpustnost kovových hydroxidů se pohybuje v rozmezí pH 7,5 - 11, z čehož plyne, že roste rozpustnost hydroxidů v případě vysoce zásaditého nebo vysoce kyselého prostředí. Za předpokladu směsi různých kovů v odpadu tak volíme průměr hodnot pH blízkých minimu rozpustností jednotlivých sloučenin obsažených kovů. Bylo studováno na kadmium (Cd) a chromu Cr(III), že minimum u $\text{Cd}(\text{OH})_2$ je na pH 11,0-11,5 a minimum u $\text{Cr}(\text{OH})_3$ je na pH 8,5 [1]. Pokud se hodnoty výrazně liší tak se snažíme rozdělit směs jinak než přes formu hydroxidu.

Dalším parametrem, podle kterého lze stabilizovat/solidifikovat odpad je redoxní potenciál. Je důležitý v tom, že je schopen změnit valenční stav přítomných kovů a umožnit proběhnutí srážecí reakce [1].

V cementových pojivech dochází k reakcím mezi kovovými solemi v roztoku a rozpustnými křemičitany. Dochází ke vzniku nerozpustných sloučenin, jejichž přesné složení není zcela popsáno [1].

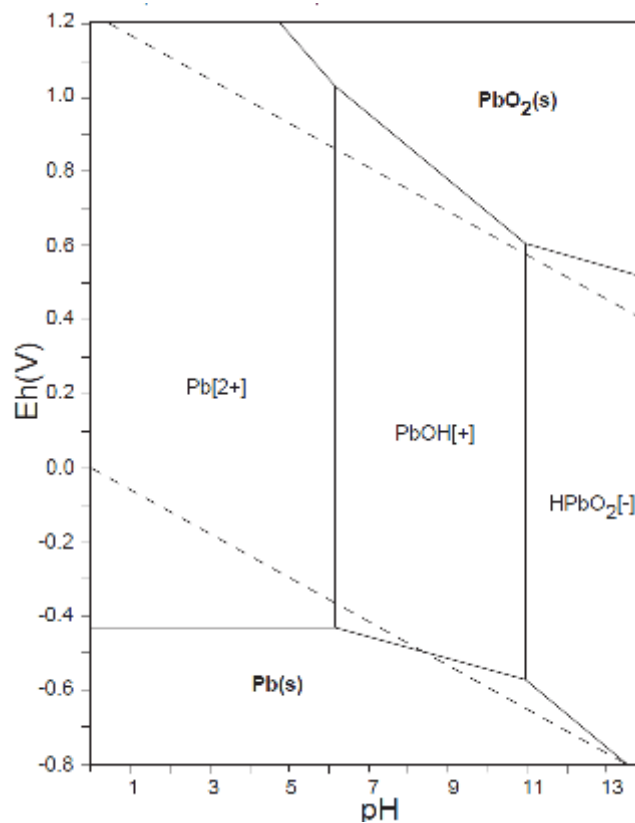
2.2 Mechanismus imobilizace vybraných amfoterních kovů

2.2.1 Olovo

Jednotlivé formy olova ve vodném roztoku popisuje E-pH diagram (viz **obr. 4**). V jedné studii, která se zabývala chováním olova ve S/S cementové matrici se došlo na to, že kov se chová dvěma způsoby:

- Izomorfní záměnou mezi těžkým kovem a složkami v cementové matrici
- Začleněním volné vody

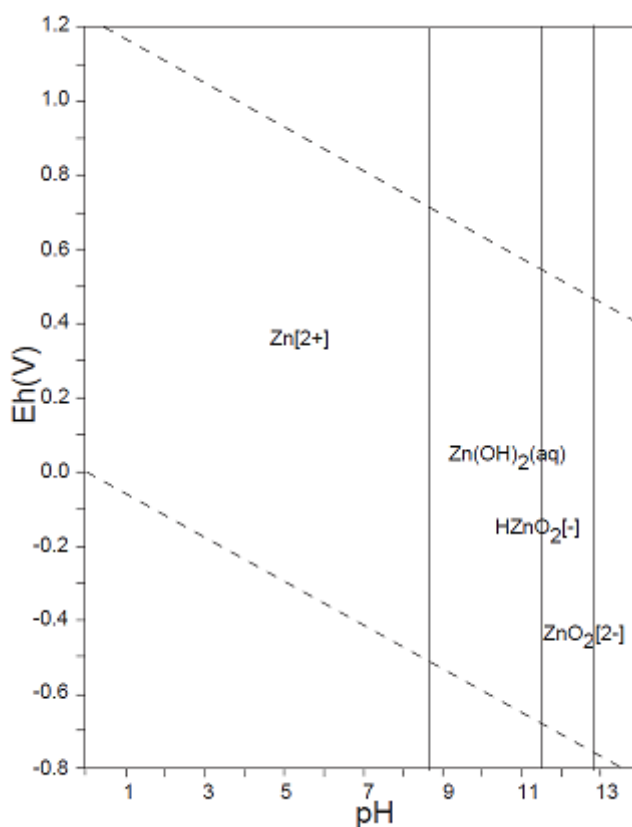
Podrobnějšími studiemi se zjistilo, že při interakcích mezi Pb s Ca a cementovou matricí dochází k adsorpci na hydratovanou kalcium-silikátovou matrici, nebo se tvoří sraženina silikátu olova. V dalším případě dochází k tvorbě hydroxidu síranu-uhličitanu olovnatého tzv. leadhilitu ($\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) a hydrátu hydroxidu-uhličitanu olovnatého ($3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [24].



Obr. 4 E-pH diagram v systému Pb-O-H za podmínek: $\Sigma\text{Pb} = 10^{-10} \text{ mol.kg}^{-1}$, 298,15K, 10^5 Pa [33]

2.2.2 Zinek

Bylo zjištěno, že v cementu se zinek při $\text{pH} > 8$ vyznačuje tvorbou hydroxidů respektive amfoterním $\text{Zn}(\text{OH})_2$. V silně alkalickém prostředí dochází k tvorbě hydroxokomplexů $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ a $\text{Zn}(\text{OH})_5^{3-}$. Jejich záporný náboj zabraňuje adsorpci na záporně nabitý povrch systému C-S-H (kalcium-silikátový hydrát), ale jsou schopny tvořit hydratované komplexní sloučeniny. Z toho plyne, že hlavním důvodem, kterým jsou těžké kovy imobilizovány v cementové matici je alkalické prostředí a pufrací kapacita $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a systémem C-S-H. Jednotlivé formy zinku ve vodném roztoku popisuje E-pH diagram (viz **obr. 5**) [6].

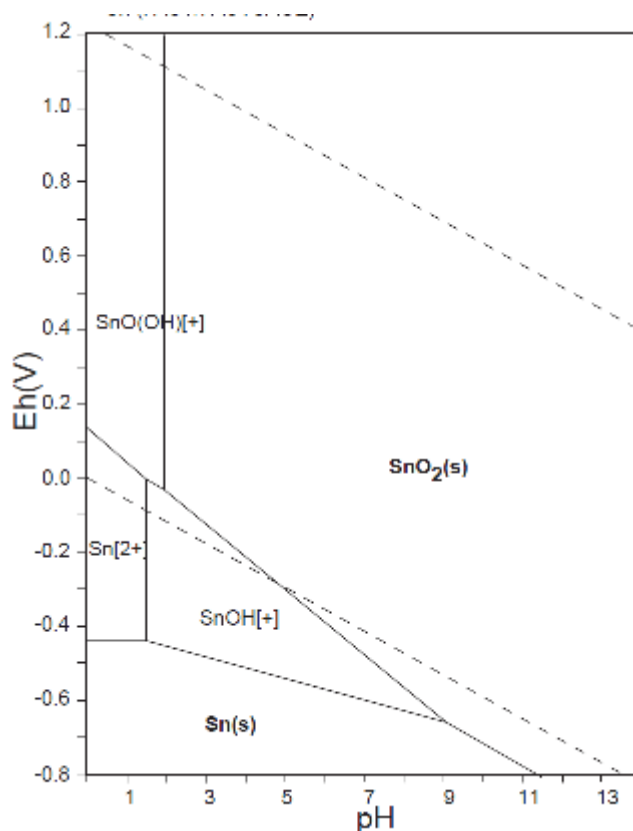


Obr. 5 E-pH diagram v systému Zn-O-H za podmínek: $\sum \text{Zn} = 10^{-10} \text{ mol.kg}^{-1}$, 298,15K, 10^5 Pa [33]

2.2.3 Cín

Bylo zjištěno, že v případě cínu jsou poznatky o jeho chování v prostředí za podmínek nízké rozpustnosti (neutrální pH, nízká koncentrace chloridů a obsah organické hmoty) minimální. Přesto jedna ze studií uvádí, že v případě nízkých koncentrací (10^{-7} M) je cín ve formě Sn^{2+} rozpustný. Ve formě Sn^0 s Sn^{4+} se může vysrážet, pokud jsou hodnoty pH a Eh

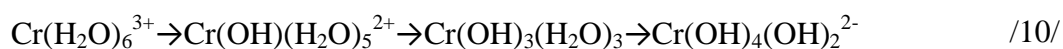
příznivé. Cín se vyskytuje ve 4 oxidačních stavech –II, 0, II, IV, kde se předpokládá, že dominantní je Sn^{4+} . Cín v oxidačním stavu II může být adsorbován jíly, bohužel mechanismus není zcela znám díky rychlé oxidaci Sn^{2+} na Sn^{4+} . Jednotlivé formy cínu ve vodném roztoku popisuje E-pH diagram (viz **obr. 6**) [34, 35].



Obr. 6 E-pH diagram v systému Sn-O-H za podmínek: $\sum \text{Sn} = 10^{-10} \text{ mol.kg}^{-1}$, 298,15K, 10^5 Pa [33]

2.2.4 Chrom

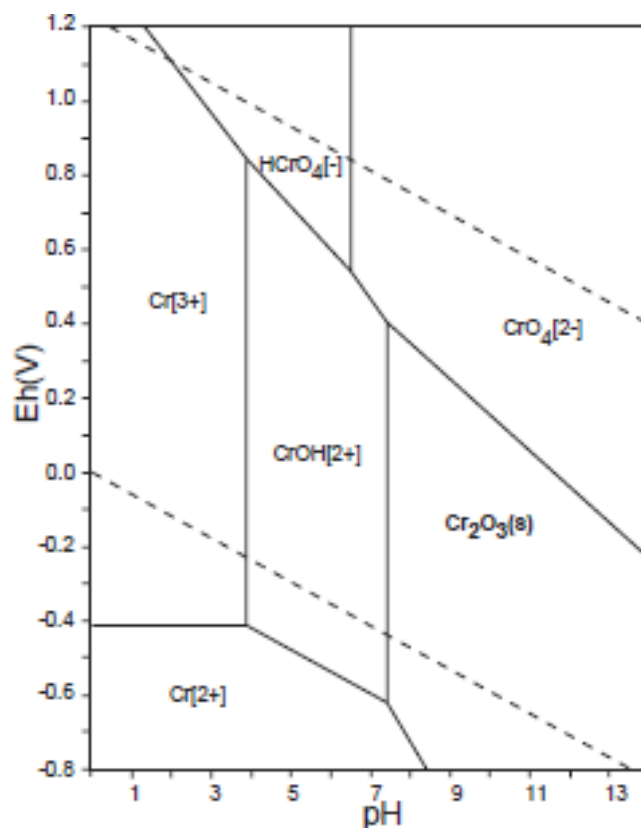
Bylo predikováno, že chrom se chová ve strusce dvěma způsoby. Buď aktivuje aluminosilikátový gel a tím zpomaluje tvorbu etringitu, anebo dochází k reakci, kde se H_2O substituuje s iontem OH^- v (I) fázi. Toto zobrazuje obecná rovnice reakce strusky v silně alkalickém prostředí [36]:



Dochází ke snížení koncentrace OH^- ve vodě a díky přítomnosti iontu Cr se snížil stupeň hydratace a tvorby hydratačních sloučenin [36].

V jiné studii se zabývaly S/S kontaminovaných půd s použitím popílku. Hlavním objektem byly těžké kovy respektive chrom v oxidačních stavech III+ a VI+ a Pb^{2+} . Zjistili, že popílek snadno redukuje Cr^{6+} na Cr^{3+} a poté dochází k imobilizaci trojmocného chromu díky použití nehašeného vápna v prostředí vysokého pH. Vznikají nerozpustné hydroxidy jako $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Imobilizace iontu Cr^{6+} je způsobena adsorpcí na popílek při vysokém pH nebo dochází k izomorfní substituci síranového iontu s šestimocným iontem chromu při tvorbě etringitu [16].

Jednotlivé formy chromu ve vodném roztoku zobrazuje E-pH diagram (viz **obr. 7**).



Obr. 7 E-pH diagram v systému Cr-O-H za podmínek: $\sum \text{Cr} = 10^{-10} \text{ mol.kg}^{-1}$, 298,15K, 10^5 Pa [33]

2.3 Vlastnosti amfoterních kovů a příklady jejich S/S

2.3.1 Olovo

2.3.1.1 Vlastnosti

Nejrozšířenější těžký kov v zemské kůře (13 ppm), s velmi nízkým bodem tání, velmi dobře kujný a odolný proti korozi. Vyskytuje se ve sloučeninách s oxidačním číslem Pb^{2+} a Pb^{4+} . Olovo se používá na výrobu elektrických akumulátorů, vodovodního potrubí a tanku na kyselinu sírovou. Sloučeniny olova jsou spojovány s ropným, důlním a hutním průmyslem [32].

Olovo je silně toxický kov, který tvoří komplexy v enzymech s oxoskupinami a zasahuje tím všechny stupně syntézy hemu a porfyrinů, tím tak může poškodit lidský nervový systém, krevní destičky a ledviny v závislosti na délce kontaktu. Dále má nepříznivý vliv na duševní a fyzický vývoj dětí [32].

2.3.1.2 S/S odpadu s obsahem olova

Gollmann a kolektiv z Chemického institutu v Brazílii se pokoušeli solidifikovat odpad obsahující olovo pomocí cementové matrice. Pro experiment použili 3 různé druhy matrice pro kontrolu výskytu olova. V první tzv. referenční se nacházel portlandský cement bez přídavku kovu, v druhé bylo přidáno 10 % hm. Pb (blank) bez změny pH a v poslední bylo přidáno 10 % hm. Pb, ale byla podrobena testům na pH. Jako pojivo byl v tomto experimentu použit portlandský cement. Samotný proces solidifikace byl proveden takto, došlo ke smíchání PbO_2 , cementu (poměr 90:10) a vody s poměrem vody/pevná látka (W/S) 0,6. Tím bylo dosaženo zvýšené pórovitosti produktu. Výsledné vzorky tuhly při teplotě 23 ± 2 °C po dobu 7 a 28 dnů [24].

V další studii Lin a kolektiv z Institutu technologie v Atlantě použili jako pojivo síru (s aditivem Na_2CO_3) jako přebytečný materiál, portlandský cement a sírou nastavovaný asfalt (SEA). Předmětem zájmu zde byla půda, která byla kontaminována odpadem z recyklace autobaterií. Zjistili, že s přídavkem 15 - 30 % pojiva dosáhla pevnost připravovaného materiálu hodnot vyšších než 0,35 MPa, což splňovalo zadané kritéria. Množství olova ve výluhu původního neupraveného odpadu bylo $40,65 \pm 0,12$ mg.l⁻¹. Nejlepším řešením pro snížení koncentrace olova se jevílo použití síry s přídavkem Na_2CO_3 (33 % + 2 %) a

portlandského cementu. Koncentrace se snížila na $1,24 \text{ mg.l}^{-1}$ respektive na $0,23 - 0,38 \text{ mg.l}^{-1}$ olova [26].

Ve studii Scanferla a kolektiv z University v Benátkách solidifikovali částice, které se převážně skládaly z bahna a jílu o velikosti průměru 4 mm. Tyto částice byly kontaminovány kovovými polutanty z výroby skla jako je As, Cd, Hg a Pb. Solidifikace probíhala smícháním zrnitého materiálu s portlandským cementem, vodou a speciální přísadou (mapeplast ECO1). Přidáním speciální přísady se mělo dosáhnout S/S na bázi vysoce účinného betonu (HPC). Tím byl poměr voda/cement (W/C) snížen na hodnotu 0,36, což zvýšilo celkové fyzikální a chemické vlastnosti produktu. Tuhnutí probíhalo 28 dnů ve skladě. Následně byly provedeny vyluhovací testy, které nepřesáhly potřebné limity. Koncentrace olova se snížila z 11 ug.l^{-1} před S/S odpadu na $<3 \text{ ug.l}^{-1}$. Tato metoda se zdá být velmi efektivní vzhledem k velice nízkým limitům vyluhovacích testů a použití relativně nového pojiva jako je beton (HPC) [37].

2.3.2 Zinek

2.3.2.1 Vlastnosti

Zinek je modrobílý kovový prvek se silným leskem, který však na vlhkém vzduchu ztrácí. Mřížka zinku krystaluje v hexagonálním těsném uspořádání. Za normální teploty je křehký, v rozmezí teplot $100 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$ je tažný a dá se válcovat na plech a vytahovat na dráty, nad $200 \text{ }^\circ\text{C}$ je opět křehký a dá se rozetřít na prach. Zinek je velmi snadno tavitelný a patří k nejnázve těkajícím kovům. Ve sloučeninách se vyskytuje pouze v mocenství Zn^{2+} . Světová produkce je asi 6 milionů tun ročně a největší využití je na antikorozi povlaky (30 – 40 %), zinkované plechy a suché články C/Zn [32].

Zinek ovlivňuje procesy hojení a imunitní systém. Může způsobit poruchy krvetvorby, dýchací a zažívací potíže [32].

2.3.2.2 S/S odpadu s obsahem zinku

Ve studii z Chosun University v Korejské republice Moon a kolektiv se zabýval S/S odpadu s obsahem zinku. Jako pojivo použili portlandský cement, prach z cementářské pece a popílek třídy C. Zn v reakci s portlandským cementem vytváří systém $\text{Zn-H}_2\text{O}$, kde v zásaditém prostředí převažují ionty $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ a $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. V přítomnosti vápenatých iontů je reakce řízena zinečnanem vápenatým $[\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Pokud je zinek v malých koncentracích tak se může navázat na C-S-H sloučeniny. Zinek v tomto případě

nahradí vápenaté ionty a navazuje se na vazby na konci křemičitanového řetězce Zn-O-Si. Smícháním hydroxidu zinečnatého a portlandského cementu vzniká $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ a $CaO[Zn(OH)_2] \cdot 2H_2O$. Příklad pojiva byl v rozmezí 5-30 % hm. a pro splnění kritérií obstály pouze portlandský cement a prach z cementářské pece, popílek není moc vhodný pro stabilizaci půd [23].

2.3.2.3 S/S odpadního kalu

V další studii Katsioti a kolektiv z Technické university v Aténách S/S odpadní kal s obsahem těžkých kovů a s využitím bentonitu a cementu v poměru (50 % m/m kalu, 30 % m/m cementu a 20 % m/m bentonitu). Vzorky byly ponechány 28 dnů při teplotě 25 °C. Poté byly testovány na pevnost podle evropské normy EN 196-1. Vzorky v suchém stavu měly pevnost okolo 100 kPa, kdežto vzorky v mokřém stavu měly okolo 400-1400 kPa. Referenční hodnota byla 350 kPa. Ve vyluhovacích testech se koncentrace Zn snížila z 3,6 - 4,2 na 0,9 - 1,18 mg.l⁻¹ [21].

2.3.3 Chrom

2.3.3.1 Vlastnosti

Stříbrobílý, lesklý, velmi tvrdý a zároveň křehký kov. Ve sloučeninách se vyskytuje především v mocenství Cr³⁺ a Cr⁶⁺ s oxidačními účinky. Sloučeniny Cr²⁺ jsou silnými redukčními činidly a za normálních podmínek jsou oxidovány vzdušným kyslíkem na trojmocné. Relativní stálost oxidačních stavů a tepelné chování je způsobené elektrony (n-1)d. Některé jeho sloučeniny mají oxidační číslo Cr⁴⁺, Cr⁵⁺ a jsou velmi nestálé. Používá se v metalurgii při výrobě legovaných ocelí a dalších slitin, tenká vrstva chromu chrání povrch kovových předmětů před korozi a zvyšuje jejich tvrdost.[32].

Zatímco trojmocný chrom je esenciální stopový prvek, který se účastní procesů v metabolismu savců a je pokládán převážně za prospěšný v malých množstvích. Naopak šestimocný chrom působí negativně a je pokládán za potenciální karcinogen [32].

2.3.3.2 S/S odpadu s obsahem chromu

Galiano Luna a kolektiv z University v Seville zkoumali možnost S/S odpadu do geopolymeru na bázi popílku. Srovnávali metodu geopolymery s tradičními způsoby S/S jako je portlandský cement, vápno. Došli k závěru, že nejlepší metoda byla s využitím portlandského cementu, křemičitanu draselného a vysokopecní strusky. Pevnost materiálu dosáhla

nejvyšších hodnot při pokojové teplotě a s časem rostla. Chrom se ve sloučeninách nacházel ve formě kyslíkatých aniontů, a jeho vyluhovací testy dávaly nejhorší výsledky nezávisle na použité S/S metodě [17].

2.3.4 Cín

2.3.4.1 *Vlastnosti*

Kov s elektronovou konfigurací ns^2np^2 , na vzduchu stálý. Má nízký bod tání, je kujný a dobře odolný proti korozi. Jeho hustota je $5,77 \text{ g.cm}^{-3}$. Ve sloučeninách se vyskytuje v těchto oxidačních stavech: +II a +IV díky kovalentním vazbám. Sloučeniny ve stavu +II vyvábí lomené molekuly, kdežto ve stavu +IV jsou molekuly tetraedrické. Tvoří slitiny a hlavní užití je pro výrobu pájek, pocínování plechů a výrobu chemikálií [38].

Z hlediska toxicity je cín pro zdraví nebezpečný jenom minimálně a způsobit nějaké závažnější problémy může jenom ve větších množstvích. Zasaženými orgány mohou být plíce nebo žaludek. Může taky způsobit imunologické potíže a poruchy krvetvorby [39].

2.3.4.2 *S/S odpadu s obsahem cínu*

V jedné z mála studií se autoři pokoušeli stabilizovat/solidifikovat popílek ze spalování komunálního odpadu s obsahem cínu 1790 mg.kg^{-1} . Pro samotnou S/S byly vybrány tři typy pojiva, a to portlandský cement, geopolymery a fluidní popílek, který sloužil jako hlinitokřemičitanový agent. Všemi třemi způsoby se podařilo stabilizovat/solidifikovat odpad, kdy koncentrace cínu ve výluhu byla nižší než $0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ podle normy ČSN EN 12 457 [17]. V jiné studii byla úspěšně testována adsorpce Sn^{4+} na bentonit při zneškodňování radioaktivního odpadu [34].

3 VYLUHOVACÍ TESTY

Pro zjištění schopnosti možnosti odpadu uvolňovat do životního prostředí škodlivé látky byly zavedeny vyluhovací testy. Odpad je vystaven loužicímu médiu a množství škodlivé látky ve výluhu je měřeno proti standardu. Standardem může být hodnota koncentrace škodlivé látky v odpadu. Pro vyluhovací testy je nutné zmenšit průměr částic vzorku, aby došlo k zabránění (1) kontaminace vzorku a (2) k zabránění ztrátě kontaminantu (VOC). Výluhy mohou být ovlivněny ředěním vzorku [1].

Mezi nejběžnější vyluhovací testy můžeme zařadit metodu TCLP, kde jsou částice rozmělněny na velikost menší než 9,5 mm a vyluhovány v octanovém pufru při pH=5 a v kyselině octové při pH=3, podle zásaditosti odpadu. Poměr voda-pevná látka je 20:1 a je používán po dobu 18 hodin vyluhování. Tento test se nejvíce používá pro stanovení kovů, těžkých a málo těžkých organických sloučenin [1].

Dalším testem může být extrakční test toxicity (EP tox.), který byl předchůdcem TCLP. Je zde používán jenom pufr kyseliny octové s pH=5. Při 24 hodinovém testu je poměr voda-pevná látka 16:1 a může se postupně zvyšovat. Je nevhodný pro těžké látky [1].

A v neposlední řadě taky několikanásobný extrakční postup (MEP), který zahrnuje první extrakci kyselinou octovou a následuje nejméně osm extrakcí roztokem syntetického kyselého deště (kyselina sírová/ kyselina dusičná v poměru 60:40 a pH=3). Tento test simuluje možnost vyluhování kontaminantů do průsakové vody při častých kyselých srážkách na špatně projektované skládce odpadů. Velkou výhodou oproti TCLP je, že snižuje zásaditost odpadu. Pro těžké kovy zde platí, že se snižujícím se pH, se zvyšuje jejich rozpustnost [1, 26].

Mezi další metody vyluhování můžeme zařadit extrakci na soxhletu, sekvenční vyluhovací test a sekvenční chemický vyluhovací test, který studuje vazby a pevnost kovů a organických látek v S/S odpadu [1].

Podle české legislativy týkající se odpadů je předepsaný vyluhovací test do destilované vody v poměru vody a sušiny 10. Je to jednostupňová vsádková zkouška pro materiály o zrnitosti menší než 10 mm [40].

Jednotlivé použité metody vyluhovacích testů, anebo vyluhovacích medií jsou názorně ukázány v **tab. 5** s použitím různého druhu pojiva.

Tab. 5 Jednotlivé příklady vyluhovacích testů a úspěšnost použití různého druhu pojiva

odpad	typ vyluhovacího testu nebo vyluhovacího média	koncentrace znečišťující látky v odpadu	Typ plniva	Množství plniva (% hm.)	Výluh (mg.l ⁻¹)	UTS (mg.l ⁻¹)
kontaminovaná půda [37]	deionizovaná voda (L/S = 10)	Pb 11 ug.l ⁻¹	PC ^{c)}	23 - 25%	<3	10
		Cd 5 ug.l ⁻¹	PC ^{c)}	23 - 25%	<1	5
odpad z metalurgické výroby [41]	kyselina octová pH =2,88 (L/S = 20)	Zn 342,9 g.kg ⁻¹	PC + CARB 84 ^{b)} + CaO	20%	364	50
		Cr 2,108 g.kg ⁻¹	PC + CARB 84 ^{b)} + CaO	20%	≤ 0,05	10
		Pb 2,29 g.kg ⁻¹	PC + CARB 84 ^{b)} + CaO	20%	1,2	10
odpadní kal I [21]	octanový pufr s pH=3 a pH=5	Cr 0,57 mg.g ⁻¹	cement + bentonit	30% + 20%	0,03	0,1
odpadní kal II [21]		Pb 0,17 mg.g ⁻¹		30% + 20%	0,04	0,15
		Zn 1,95 mg.g ⁻¹		30% + 20%	0,9	1,2
		Cr 0,47 mg.g ⁻¹		30% + 20%	0,27	0,1
		Pb 1,09 mg.g ⁻¹		30% + 20%	0,03	0,15
		Zn 2,4 mg.g ⁻¹		30% + 20%	1,18	1,2
průmyslový odpadní kal [19]	standardní test TCLP podle US EPA	-	popílek + cement	40% + 15%	0,104	5
		-		40% + 15%	0,044	5
		-		40% + 15%	0,018	100
prach z elektrické pece [41]	TCLP č. 1311, pH = 4,93, (L/S = 20)	Cr 2,108 g.kg ⁻¹	geopolymer	Ksil 0,65 KOH 60 °C	0,05	5
		Pb 2,29 g.kg ⁻¹		Ksil 0,65 KOH 60 °C	12,8	5
		Zn 342,9 g.kg ⁻¹		Ksil 0,65 KOH 60 °C	638	300
	destilovaná voda, (L/S = 10)	Cr 2,108 g.kg ⁻¹	geopolymer	Ksil 0,65 KOH 60 °C	0,9	10
		Pb 2,29 g.kg ⁻¹		Ksil 0,65 KOH 60 °C	< 2	10
		Zn 342,9 g.kg ⁻¹		Ksil 0,65 KOH 60 °C	0,8	50

^{a)} Ksil 0,65 - SiO₂ (23 % hm.), K₂O (14,9 % hm.), molární hmotnostní poměr K₂O/SiO₂ = 0,65

^{b)} CARB 84 – karbonatace 84 dnů, c) PC – portlandský cement

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité materiály

- titanová běloba (TiO_2 tech.), výrobce: Lachema n.p. Brno
- oxid hlinitý (Al_2O_3 p. a), výrobce: Reanal
- uhličitan vápenatý (CaCO_3 p. a), výrobce: Lachema n.p. Brno
- dihydrát síranu vápenatého ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p. a), výrobce: Lachema n.p. Brno
- oxid cíničitý (SnO_2 p. a), výrobce: Carlo erba Miláno
- oxid křemičitý (SiO_2 p. a), výrobce: Polské chemické závody Gliwice
- oxid železitý (Fe_2O_3 p. a), výrobce: Lachema n.p. Brno
- draselné vodní sklo s obsahem 27,1 % SiO_2 a 14,7 % K_2O , KOMA s.r.o. Ústí nad Labem
- cement: CEM III/A 32,5 R, Turňa cement
- odpadní kal: vznikající z výroby plovaneého skla v množství 30 tun/rok
- aktivní uhlí: Silcarbon Aktivkohle, výrobce: Německo
- fluidní popílek: Teplárna Zlín, odebráno 18. 2. 2003

4.2 Použité přístroje a pomůcky

Rentgenový fluorescenční spektrometr Elva X, Elvatech Ltd. Ukrajina

Laboratorní sušárna MEMMERT GmbH+CO.KG, model 100, Schwabach

Muflová pec M505-1.1. Martínek laboratorní pece, Kladno

Předvážky KERN 440-47, Kern & Sohn GmbH, Německo

Analytické váhy PRECISA 120A, Typ 290-9212/F; Zurich, Švýcarsko

Kulový vibrační mlýn Retsch MM 301, Retsch GmbH+CO.KG; Haan, Německo

Elektromagnetické míchadlo MM2, laboratorní přístroje Praha

Elektrické vrtulové míchadlo RZR 2020, Heidolph, Německo

Hydraulický lis H-62 TRYSTOM spol. s.r.o., Olomouc

Plamenový AAS GBS 933-AA GBC, Scientific equipment PTY LTD, Austrálie

Pec GBC GF 3000 k AS

Shimadzu TOC-5000A, Japonsko

Inolab pH 730, pH metr, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten G.M.B.H., Německo

Posuvné elektronické měřidlo 14007, Stainless Hardened, Ltd

4.3 Použité metody

4.3.1 Stanovení sušiny odpadního kalu

Navážky mokrého odpadu byly zváženy na analytických vahách, a poté se sušily 7 a půl hodiny při teplotě 105 °C na vysušených a zvážených petriho miskách. Stanovení bylo provedeno pro 5 rozdílných vzorků.

Vzorec pro výpočet sušiny:

$$s = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100 \quad /11/$$

Vysvětlení symbolů:

m_0 - hmotnost vysušené prázdné misky [g]

m_1 - hmotnost misky + navážky kalu [g]

m_2 - hmotnost misky + sušiny [g]

s - sušina [%]

4.3.2 Příprava standardů pro kalibraci XRF spektrometru

Pro přípravu kalibračních standardů bylo vybráno 7 chemikálií: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , CaCO_3 , Fe_2O_3 v čistotě p. a, kromě technického TiO_2 . Jednotlivé chemikálie byly vysušeny při 105 °C po dobu 2 hodin až na síran vápenatý, který byl žhán při 200 °C přes noc. Potřebná teplota žhání $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ byla zjištěna v diplomové práci J. Pospíšila [42].

Nejdříve byla pomocí sedmi zvolených chemikálií, které nejvíce odpovídaly složení odpadního kalu, vytvořena směs. Celková hmotnost této směsi byla přibližně 2,5 g a navážky jednotlivých chemikálií byly generovány ve zvoleném rozmezí pomocí generátoru pseudo-náhodných čísel. Samotný proces spočíval v navažování vypočítaných navážek jednotlivých chemikálií diferenčně s následným přesypáním do 25 ml wolfram-karbidových (WC)

mlecích nádobek od kulového vibračního mlýna, kde byly jednotlivé směsi homogenizovány po dobu 5 min při frekvenci 15 kmitů za sekundu. Poté se zhomogenizovaná směs přesypala do předem připravených speciálních vzorkovnic pro XRF analýzu. Vzorkovnice jsou tvořené z polyetylenu ve tvaru dutého válce o rozměrech přibližně 30 x 22 mm a s průměrem přibližně 24 mm. Na jednom konci je pevně napnutá speciální polypropylénová fólie (Prolene film, CAT. NO: 416, Chemplex INDUSTRIES, INC.; Palm City, USA, tloušťka folie 4 μm). Do takto připravené vzorkovnice se přesype zhomogenizovaná směs a uzavře folií. Výsledkem bylo 12 připravených směsných standardů, které se uložily do exsikátoru nad silikagel.

4.3.3 Kalibrační standardy

V následující tabulce jsou uvedeny nejprve jednotlivé navážky kalibračních standardů (viz **tab. 6**) a poté jednotlivé poměry oxidů obsažených v nich (viz **tab. 7**).

Tab. 6.: Jednotlivé reálné navážky v gramech pro kalibraci ze 7 chemikálií

stand. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Al ₂ O ₃	0,8119	0,6417	0,8066	0,6692	0,6149	0,6551	0,5219	0,5746	0,3939	0,4233	0,6237	0,6256
SiO ₂	0,6374	0,7263	0,9273	0,8594	0,7738	0,8733	0,6261	0,6842	0,8759	0,7283	0,5398	0,5188
CaSO ₄	0,2000	0,0936	0,0762	0,0981	0,1758	0,1559	0,1758	0,1421	0,0785	0,0893	0,2186	0,1955
SnO ₂	0,6329	0,6345	0,2675	0,3493	0,501	0,4315	0,7524	0,6968	0,4519	0,7966	0,6712	0,7414
CaCO ₃	0,0247	0,2351	0,0903	0,1600	0,1959	0,1496	0,2533	0,2862	0,3630	0,2318	0,2250	0,3210
TiO ₂	0,0293	0,0054	0,0420	0,0688	0,0596	0,0203	0,0529	0,0222	0,0756	0,0797	0,0176	0,0505
Fe ₂ O ₃	0,1744	0,1779	0,2875	0,2987	0,1758	0,2140	0,1288	0,0886	0,2571	0,1517	0,2057	0,0584
suma	2,5106	2,5145	2,4974	2,5035	2,4968	2,4997	2,5112	2,4947	2,4959	2,5007	2,5016	2,5112

Tab. 7.: Jednotlivé procentuální zastoupení oxidů v homogenizované směsi a LOI, uvedené v hmotnostních procentech (% hm.)

stand. č.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Al ₂ O ₃	32,34	25,52	32,30	26,73	24,63	26,21	20,78	23,03	15,78	16,93	24,93	24,91
SiO ₂	25,39	28,88	37,13	34,33	30,99	34,94	24,93	27,43	35,09	29,12	21,58	20,66
SO ₃	4,68	2,19	1,79	2,30	4,14	3,67	4,12	3,35	1,85	2,10	5,14	4,58
SnO ₂	25,21	25,23	10,71	13,95	20,07	17,26	29,96	27,93	18,11	31,86	26,83	29,52
CaO	3,83	6,77	3,28	5,19	7,30	5,92	8,54	8,77	9,44	6,66	8,64	10,37
TiO ₂	1,17	0,21	1,68	2,75	2,39	0,81	2,11	0,89	3,03	3,19	0,70	2,01
Fe ₂ O ₃	6,95	7,07	11,51	11,93	7,04	8,56	5,13	3,55	10,30	6,07	8,22	2,33
suma	99,57	95,89	98,41	97,19	96,55	97,37	95,56	94,96	93,60	95,92	96,04	94,38
LOI^{a)}	0,43	4,11	1,59	2,81	3,45	2,63	4,44	5,04	6,40	4,08	3,96	5,62

^{a)} LOI - ztráta žháním vypočtená z rozdílu 100 % a sumy

4.3.4 Kalibrace XRF spektrometru

Jak již bylo zmíněno pro přípravu směsi, která měla, co nejvíce odpovídat složení odpadního kalu byly použity chemikálie (**kap. 4.3.2**). Účelem bylo zjistit jednotlivé zastoupení prvků obsažených v kalu, tedy Sn, Al, Fe, Ti, Ca, Si, S. Zde se vycházelo z předchozí analýzy, kde bylo zjištěno přibližné složení odpadního kalu. Dodané výsledky byly znázorněny ve formě oxidů, i když se dané prvky mohou v odpadu vyskytovat i v jiných formách např. soli, chloridy atd. Proto bylo zavedeno rozmezí pro jednotlivé oxidy tak aby odpovídalo jejich skutečnému výskytu ve vzorku. V případě energiově disperzního spektrometru ElvaX je použita vícerozměrná regresní analýza pro výpočet kalibrační závislosti. Regresní analýza je založena na přímo změřených hodnotách analytického signálu nebo na těchto hodnotách zpracovaných výpočtem jednotlivých parametrů.

Měření bylo prováděno právě na energiově disperzním spektrometru s rhodiovou rentgenovou lampou jehož součástí je PC se softwarem ElvaX 2.8.2, ve kterém byly nastaveny následující podmínky k měření: proud rentgenové lampy $I = 64 \mu\text{A}$, napětí na rentgenové lampě $U = 10 \text{ kV}$ pro spektra lehkých prvků. Pro spektra těžkých prvků bylo nastavení následující: proud rentgenové lampy $I = 10 \mu\text{A}$, napětí na rentgenové lampě $U = 45 \text{ kV}$. Efektivní čas měření byl 180 s (live-time) v režimu dual (měří spektra jak lehkých, tak i těžkých prvků).

Mezi důležité faktory patřil průtok He, který musel být okolo 100 na stupnici příslušného rotometru. Před měřením se ověřovala správné propláchnutí přístroje proudem hélia pomocí vzorku kovu hliníku. Následovalo vlastní měření dle manuálu přístroje.

4.3.5 Stanovení ztráty žiháním

U vzorku odpadního kalu byla změřena ztráta žiháním (LOI) navážením určeného množství zkoumané látky a následným žiháním při teplotě 1000 °C do konstantní hmotnosti. Výpočet jednotlivých ztrát byl vypočítán dle vzorce:

$$Z\check{Z} 1000 = \frac{100 \cdot (m_2 - m_3)}{m_2 - m_1} \quad /12/$$

Vysvětlení symbolů:

$Z\check{Z} 1000$ - ztráta žiháním při 1000 °C [%]

m_1 - hmotnost porcelánového kelímku [mg]

m_2 - hmotnost porcelánového kelímku s navážkou vysušeného odpadu [mg]

m_3 - hmotnost porcelánového kelímku se zbytkem po žihání [mg]

Podle výsledku ztráty žiháním byla následně provedena normalizace na 100 %, která byla vypočtena pomocí softwaru ElvaX, tak že jednotlivé vypočtené obsahy analytů z kalibrační závislosti jsou vynásobeny koeficientem, tak aby suma obsahu byla rovna požadované hodnotě.

4.3.6 Teoretický výpočet optimálního složení solidifikační směsi pro geopolymery

Stanovené kritéria pro výpočet teoretické ideální směsi byla zachování poměrů jednotlivých prvků v odpadu. V předchozí práci [43] na ústavě bylo zjištěno, že ve vodném roztoku probíhá nejrychleji polykondenzační reakce, když jsou poměry $K/Al = 1:1$; $K/Sn = 2:1$; $Si/Sn = 3:1$; $Si/Al = 2:1$. Směs byla počítána za použití těchto vzorečků:

Látkové množství cínu ve 100g vysušeného odpadu:

$$n_{Sn} = \frac{W_{SnO_2}}{M_{SnO_2}} \quad /13/$$

Látkové množství křemíku ve 100g vysušeného odpadu:

$$n_{Si} = \frac{W_{SiO_2}}{M_{SiO_2}} \quad /14/$$

Látkové množství hliníku ve 100g vysušeného odpadu:

$$n_{Al} = \frac{2 \cdot W_{Al_2O_3}}{M_{Al_2O_3}} \quad /15/$$

Výpočet teoretického látkového množství křemíku ve směsi:

$$n_{Si}^T = 3 \cdot n_{Sn} + 2 \cdot n_{Al} \quad /16/$$

Množství křemíku, které je potřeba dodat z vodního skla:

$$\Delta n_{Si} = n_{Si}^T - n_{Si}^{kal} \quad /17/$$

Hmotnost SiO_2 , která obsahuje potřebné množství křemíku Δn_{Si} :

$$m_{SiO_2} = \Delta n_{Si} \cdot M_{SiO_2} \quad /18/$$

Výpočet navážky vodního skla obsahující potřebné množství křemíku:

$$m_{v.s} = \frac{m_{SiO_2}}{w_{SiO_2}} \cdot 100 \quad /19/$$

Výpočet hmotnosti K_2O obsaženého ve vypočtené navážce vodního skla:

$$m_{K_2O} = m_{vs} \cdot w_{K_2O} \quad /20/$$

Výpočet teoretického látkového množství draslíku, které by mělo být obsaženo ve směsi:

$$n_K^T = 2 \cdot n_{Sn} + n_{Al} \quad /21/$$

Množství draslíku obsaženého ve vypočtené navážce vodního skla:

$$n_K^{v.s} = 2 \cdot \frac{m_{K_2O}}{M_{K_2O}} \quad /22/$$

Scházející množství draslíku, které je nutno dodat z KOH:

$$\Delta n_K = n_K^T - n_K^{v.s} \quad /23/$$

Výpočet navážky hydroxidu draselného, která obsahuje potřebné množství draslíku Δn_K :

$$m_{KOH} = \Delta n_K \cdot M_{KOH} \quad /24/$$

Vysvětlení symbolů:

n - látkové množství [mol]

m - hmotnost [g]

M - molární hmotnost [g.mol⁻¹]

w - obsah oxidu křemičitého nebo oxidu draselného ve vodním skle [%]

Δn - rozdíl molárních hmotností [mol]

Jednotlivé dolní indexy značí prvky nebo sloučeniny. Horní indexy vyjadřují v případě zkratk:

t - vypočítaná teoretická molární hmotnost

kal - obsažené v odpadním kalu

v.s - vodní sklo

4.3.7 Příprava zkušebních těles solidifikovaného/stabilizovaného kalu

4.3.7.1 S/S pomocí geopolymizace

Pro přípravu směsi bylo naváženo 100 g vysušeného odpadu, vodní sklo a KOH dále podle **tabulky 8**. Nejdříve se nechal KOH rozpustit ve vodním skle při míchání na magnetickém míchadle asi 5 minut. Postupně se tato směs pomalu přidávala k předem naváženému vysušenému odpadu v plastové misce (měkčený PVC) o rozměrech: výška 80 mm a průměr podstavy přibližně 70 mm. Proces míchání trval přibližně 10 minut, kdy došlo k promíchání jednotlivých částí. Poté se směs přelila do předem připravených formiček ve tvaru válce o rozměrech 30 x 50 mm. Pro zbavení vzduchových bublinek se jednotlivé poměry nechaly vibrovat asi 5 minut na vibrační destičce, nebo do doby kdy už se na povrchu netvořily žádné nové bublinky vzduchu. Směs se nechala týden uzavřená ve formičce a následně se otevřelo víko z důvodu odpaření přebytečné vody. Po 28 dnech byly provedeny testy pevnosti v tlaku a vyluhovací testy u těles, u kterých došlo ke ztuhnutí.

Tab. 8.: Navážky vysušeného kalu odpadu, vodního skla, KOH a případně vody pro přípravu zkušebních těles

směs č.	m_{kal} [g]	$m_{\text{v.s}}$ [g]	m_{KOH} [g]	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ [ml]
1	100	170,7	6,5	
2	100	85	21	
3	100	60	10	
4	100	70	15	10
5	100	70	20	
6	100	80	10	
7	100	80	15	
8	100	80	18	
9	100	80	20	
10	100	80	22	
11	100	75	18	5
12	100	75	20	5

Vysvětlení symbolů:

m_{kal} - navážka vysušeného kalu [g]

$m_{\text{v.s}}$ - navážka vodního skla [g]

m_{KOH} - navážka hydroxidu draselného [g]

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ - objem vody [ml]

4.3.7.2 S/S pomocí cementu

V případě stabilizace/solidifikace s použitím cementu jako pojiva se nejdříve navázil mokrý odpad, který se rozmíchal v plastové nádobě (měkčený PVC), a potom se pomalu přisypával navážený cement do úplného rozmíchání. Celé míchání přibližně trvalo 10 minut. Rozmíchaná směs byla potom převedena do formiček ve tvaru válce o rozměrech 30 x 50 mm a nechala se tuhnout po dobu 28 dnů. Pro vybrané poměry bylo vytvořeno 6 tělísek pro testy pevnosti a následně testy vyluhovatelnosti.

Celkem bylo vyzkoušeno 12 různých poměrů (viz **tab. 9**), kde byl smíchán buď jenom mokrý odpad s cementem, nebo mokrý odpad s cementem a aktivním uhlím. Účelem přidávku aktivního uhlí bylo navázání organických látek, které mohou zpomalit tuhnutí cementu a případně snížit jeho pevnost. Jednotlivé poměry byly vypočteny na sušinu kalu, která činila 43 % (viz **kap. 5.1**):

$$m_{kal} = \frac{m_s}{s} \cdot 100 \quad /25/$$

Vysvětlení symbolů:

m_{kal} - navážka mokrého dopadu [g]

m_s - hmotnost sušiny v kalu [g]

s - sušina kalu [%]

Tab. 9.: Jednotlivé vyzkoušené směsi za použití cementu jako pojiva

směs č.	m_{odpad} [g]	m_{cement} [g]	m_{au} [g]	poměr [% hm.]	W_c [%]
1	197,7	15		85:15	15,0
2	186,0	20		80:20	20,0
3	174,4	25		75:25	25,0
4	162,8	30		70:30	30,0
5	139,5	40		60:40	40,0
6	127,9	45		55:45	45,0
7	116,28	50		50:50	50,0
8	93,02	60		40:60	60,0
9	116,28	50	0,5	50:50	50,0
10	116,28	50	1	50:50	50,0
11	127,9	45	0,5	55:45	45,0
12	127,9	45	1	55:45	45,0

Vysvětlení symbolů:

m_{kal} - navážka mokrého odpadu [g]

m_{cement} - navážka cementu [g]

m_{au} - navážka aktivního uhlí [g]

poměr - poměr sušiny kalu a naváženého cementu [% hm.]

W_c - hmot. % cementu v sušině směsi [%]

4.3.7.3 S/S pomocí fluidního popílku

Nejdříve byla vytvořena řada těles z fluidního popílku a vody s poměrem voda/ pevná látka (W/S) podobně jako u cementového pojiva od 0,5 do 0,75, které se nechaly tuhnut 7 a 28 dní, a následně proběhlo měření pevnosti.

Při S/S odpadu pomocí popílku byl počítán obsah vody ve směsi dle vzorce:

$$W/S = \frac{m_{kal} \cdot (1-s) + m_{H_2O}}{m_p + m_{kal} \cdot s} \quad /26/$$

Vysvětlení symbolů:

W/S - poměr voda/pevná látka

m_{kal} - navážka kalu [g]

s - sušina kalu [%]

m_{H_2O} - přidaná voda [g]

m_p - hmotnost naváženého popílku [g]

Výpočtem se zjistilo, že pro dosažení optimální hodnoty obsahu vody ve směsi zjištěné ze série směsí popílek-voda, je při S/S odpadu potřebné na 100 g fluidního popílku navažovat 192 g mokrého odpadu. Vypočtené množství kalu bylo naváženo do plastové nádoby z měkčeného PVC a pomalu se přisypával fluidní popílek tak, aby došlo dostatečnému promíchání směsi a homogenizaci. U některých směsí byla navíc přidána voda pro dosažení lepší míchatelnosti a ve dvou případech byl ke směsi přidán navíc cement (viz **tab. 10**). Celý tento proces míchání trval přibližně 10 minut. Následně pokud to manipulovatelnost dovozovala, byla směs přelita do plastových nádobek ve tvaru válce o rozměrech 30 x 50 mm. Poté se jednotlivé směsi nechaly vibrovat na vibrační destičce pro zbavení se vzduchových bublin po dobu 5 minut. V jednotlivých tělesech se pohybovalo rozmezí poměru

voda/pevná látka (W/S) od 0,67 do 0,97 (viz **tab. 10**). Takto připravené formičky se nechaly tuhnout po dobu 28 dnů a následovaly testy pevnosti v tlaku a vyluhovatelnosti.

Tab. 10.: Jednotlivé vyzkoušené směsi s použitím popílku jako pojiva a poměry W/S, WS/B a hmotnostní poměr popílku k odpadnímu kalu

směs č.	$m_{\text{popílek}}$ [g]	m_{odpad} [g]	m_{cement} [g]	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ [ml]	W/S ^{a)}	WS/B ^{b)}	poměr [% hm.]
1	100	100		35	0,64	0,43	50:50
2	100	192		25	0,73	0,83	34:66
3	70	192		10	0,78	1,18	27:37
4	50	192		5	0,86	1,65	21:79
5	40	192			0,89	2,06	17:83
6	30	192	30	20	0,91	1,38	24:76
7	30	192	30		0,76	1,38	24:76
8	30	192			0,97	2,75	14:86

Vysvětlení symbolů:

$m_{\text{popílek}}$ - navážka popílku [g]

m_{odpad} - navážka mokrého odpadního kalu [g]

m_{cement} - navážka cementu [g]

$V_{\text{H}_2\text{O}}$ - objem vody [ml]

W/S - poměr voda/pevná látka

WS/B - poměr sušiny odpadního kalu/pojivo

poměr - poměr naváženého popílku k mokrému odpadnímu kalu [% hm.]

4.3.8 Test na pevnost v tlaku u zkušebních těles

Zkušební tělesa pro měření pevnosti v tlaku byla předem zbroušena tak, aby plocha, na kterou bude působit síla, byla na obou dvou stranách stejná. U tělesa byl změřen 3x průměr pomocí šuplery a z průměrné hodnoty byla vypočítána plocha kolmého průřezu tělesa dle:

$$S = \frac{\pi d^2}{4} \quad /27/$$

Vysvětlení symbolů:

d - průměrná hodnota ze tří měření pro průměr tělesa [mm]

Poté byla tělesa vložena do hydraulického lisu s možností změření působení síly na plochu až do 120 kN. Z výsledné síly potřebné k rozdrčení tělesa byla počítána pevnost v tlaku dle vzorce:

$$p = \frac{F}{S} \quad /28/$$

Vysvětlení symbolů:

p - pevnost v tlaku [MPa]

F - síla [N]

S - plocha kolmého průřezu tělesa [mm²]

4.3.9 Vyluhovací test

U nesolidifikovaného odpadu a zkušebních těles z vybraných směsí byl proveden vyluhovací test v destilované vodě [40]. Tento test probíhal následovně: nejprve se nachystaly tmavé láhve o objemu 1250 ml a naplnily se 100 gramy rozdrčených těles jednotlivých směsí (nebo 232,56 g nesolidifikovaného kalu, což odpovídá 100 g sušiny kalu). Láhve byly následně doplněny 1 litrem destilované vody (poměr L/S=10) a nechaly se třepat při frekvenci 120 vibrací/min po dobu 24 hodin. Po uplynutí této doby se výluhy přefiltrovali přes filtrační papír ze skleněných mikrovláken o průměru 50 mm do Erlenmayerových baněk o objemu 250 ml. U těchto filtrátů bylo nejdříve změřeno pH a následně byly použity pro stanovení organického uhlíku a cínu ve výluhu.

4.3.10 Měření pH

Před vlastním měřením byl nejdříve nakalibrován pH metr pomocí dvou nebo tří tlumivých roztoků v případě výluhů z těles S/S fluidním popílčkem, a poté za stálého míchání byly měřeny vzorky a stanovena hodnota pH.

4.3.11 Stanovení cínu metodou AAS

Před samotným měřením bylo potřeba upravit jednotlivé filtráty do odměrných baněk o objemu 25 ml pomocí 65 % kyseliny dusičné, aby měli hodnotu $\text{pH} \leq 2$, při kterých se cín lépe stanovuje. Nejprve byla vytvořena kalibrační křivka za použití komerčního standardu od firmy ASTASOL o koncentraci cínu 1 g.l^{-1} . Za slepý pokus byla použita destilovaná voda s přídavkem kyseliny dusičné. Jednotlivé vzorky nebylo potřeba ředit a odebíraný objem vzorku byl 20 μl . Vzorek se nanášel pomocí automatického dávkovače na speciální grafitovou destičku - platformu, která je v grafitové kyvetě pro lepší manipulovatelnost. Parametry měření byly následující:

- spalovací teplota 800 °C s nosným dusíkovým plynem
- atomizace při teplotě 2500 °C s nosným argonovým plynem. Taktéž se přidává $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ k zachycení cínu.

4.3.12 Stanovení rozpuštěného uhlíku

Před stanovením rozpuštěného uhlíku ve výlužích se nejdříve muselo upravit pH pomocí 2M a 0,02M HCl na hodnotu $\text{pH} = 7$. Následně se upravený vzorek přelil do vzorkovnic pro analyzátor uhlíku o objemu 10 ml. Následovala analýza pro stanovení celkového organického uhlíku (TOC), které je dáno rozdílem celkového uhlíku (TC) k celkovému anorganickému uhlíku (IC). Princip stanovení je založen na oxidaci veškerého uhlíku ve spalovací trubici s platinovým katalyzátorem při 670 °C v proudu kyslíku. Vzniklý CO_2 je veden do NDIR (Non-dispersed infrared detector), kde signál vznikající absorpcí příslušné vlnové délky je registrován jako plocha píku přímo úměrná koncentraci TC. Při stanovení IC je vzorek dávkován v proudu kyslíku na inertní nosič s kyselinou fosforečnou, kde dochází k vytěsnění CO_2 .

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Sušina a ztráta žíháním

Nejprve bylo provedeno stanovení sušiny (viz **tab. 11**), jak je popsáno v **kapitole 4.3.1**. Sušina měla hodnotu $43,48 \pm 0,25$ %. Obsah vody v kalu byl tedy 56,5 %.

Tab. 11.: Jednotlivé stanovené sušiny kalu

Vzorek č.	m_0 [g]	m_1 [g]	m_2 [g]	sušina [%]
1	209,3	744,5	442,3	43,54
2	210,1	753,2	447,7	43,75
3	179,4	648,9	383,1	43,39
4	209,8	723,5	430,9	43,04
5	174,4	582,0	352,4	43,67
\emptyset				43,48±0,25

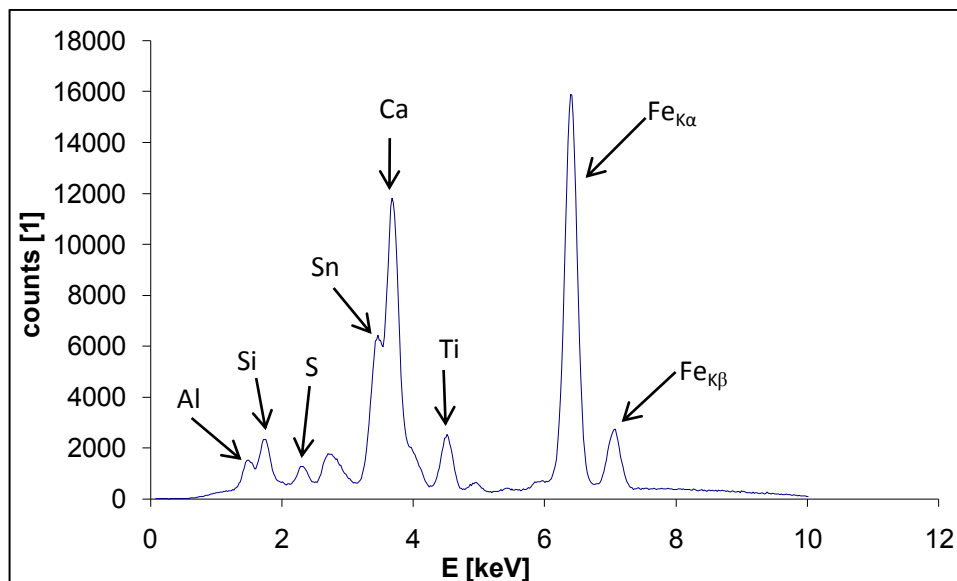
Dále byla zjištěna ztráta žíháním u vysušeného odpadu, která činila při 1000 °C přibližně 17 %, u vzorku odpadního kalu. Postup byl popsán v **kapitole 4.3.5**. Jednotlivé výpočty viz **tab. 12**.

Tab. 12.: Ztráta žíháním vysušeného odpadu

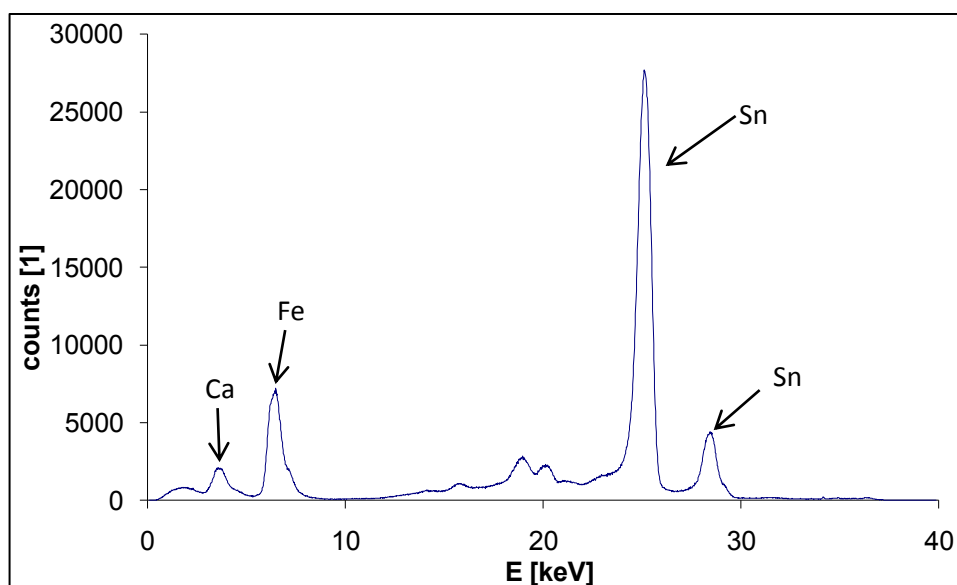
Vzorek č.	m_1 [g]	m_2 [g]	m_3 [g]	ZŽ 1000 [%]
1	38,8058	40,8309	40,4861	17,02
2	35,9149	37,9197	37,5797	16,96
3	39,9149	41,905	41,5705	17,04
\emptyset				17,01±0,03

5.2 XRF analýza

Analýza na energiově-disperzním spektrometru ElvaX měla za cíl stanovit jednotlivé prvky, které se nacházejí v kalu v různé formě. Jak je v XRF analýze obvyklé, výsledky jsou uvedeny jako oxidy jednotlivých prvků. Ze spektra těžkých prvků byly stanoveny: Ca, Fe, Sn (viz **obr. 8**). Ze spektra lehkých prvků byly stanoveny: Al, Si, S, Sn, Ca, Ti, Fe (viz **obr. 9**). XRF spektra představují závislost počtu detekovaných fotonů na jejich energii (viz **obr. 8 a 9**).



Obr. 8 XRF Spektrum lehkých prvků vysušeného kalu



Obr. 9 XRF Spektrum těžkých prvků vysušeného kalu

Výsledkem XRF analýzy bylo přibližné složení odpadního kalu, které je uvedeno v **tab. 13**. Za zmínku stojí námi sledovaný cín, jehož obsah v sušině odpadu vyjádřený jako SnO₂ činí necelých 19 %.

Tab. 13.: Složení odpadního kalu dle XRF analýzy

Složení odpadu	% hm.
Al ₂ O ₃	20,25
SiO ₂	23,61
SO ₃	2,99
SnO ₂	18,78
CaO	7,39
TiO ₂	1,37
Fe ₂ O ₃	8,60
Ztráta žíháním	17,01

5.3 Stabilizace/solidifikace odpadu

5.3.1 S/S odpadního kalu geopolymérem

V případě vypočteného teoretického poměru (viz **kap. 4.3.6**) nedošlo k požadovanému ztuhnutí, ale k rozdělení na dvě fáze: kapalnou a pevnou. Proto bylo odzkoušeno několik dalších poměrů (viz **tab. 8**). V prvotní úvaze došlo ke snížení obsahu vodního skla a navýšení hydroxidu k (směs č. 2 v **tab. 8**) zachování jednotlivých poměrů (viz **kap. 4.3.6**). Směs č. 2 byla světle hnědé barvy a po 28 dnech došlo k velkému popraskání povrchu tělesa, což značilo nízkou mechanickou pevnost. Další poměry se potýkaly už při přípravě s velmi malou manipulovatelností s nutností přidávat vodu (směsi č. 4, 5, 6). Ve většině těchto případů nešlo přelít směs do formičky. U poměrů s 80 g vodního skla šlo bez problému manipulovat se směsí č. 9, od které byly odvozeny další dvě směsi (č. 8, 10). Směsi č. 7, 6 nešlo přelít do formiček a musely být mechanickou silou formovány.

Zkušební tělesa měla barvu hnědou až tmavě hnědou. V některých případech, jako např. směs č. 3, byla světle hnědá. Povrch byl silně popraskán po 28 dnech tuhnutí u směsí č. 2, 8, 9 a menší trhliny se objevily u směsí č. 11, 12. Tento jev může být způsoben celkovým obsahem vody, který po otevření formiček po 7 dnech mohl způsobit popraskání. Dalším jevem, který má vliv hlavně pro mechanickou pevnost, jsou vzduchové bubliny, které se nejvíc objevily u směsi č. 9.

5.3.2 Pevnost v tlaku u těles z kalu solidifikovaného geopolymérem

Zkušební tělesa z vybraných směsí byla měřena na hydraulickém lisu a postupováno bylo podle **kap. 4.3.8**. Cílem pro mechanickou pevnost u geopolyméru byla hodnota 20 MPa, což je hodnota pevnosti běžných plných pálených cihel [44]. Z testovaných směsí však cílové hodnoty pevnosti v tlaku nedosáhla ani jedna (viz **tab. 14**). Ve všech případech měly směsi neměřitelně nízkou pevnost. V některých případech docházelo k samovolnému rozlomení jako např. u směsí č. 4 a 5.

Tab. 14.: Pevnost v tlaku zkušebních těles s geopolymerním pojivem

směs č.	těleso	$d_{\text{tělesa}}^*$ [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]
8	1	26,01	530,93	x	x
	2	25,85	524,55	x	x
	3	25,79	522,12	x	x
	4	26,01	531,20	x	x
	5	26,10	534,89	x	x
	6	25,95	528,62	x	x
	∅				
směs č.	těleso	$d_{\text{tělesa}}$ [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]
9	1	25,74	520,10	x	x
	2	25,72	519,29	x	x
	3	25,34	504,06	x	x
	4	25,60	514,59	x	x
	5	25,64	516,20	x	x
	6	25,57	513,25	x	x
	∅				
směs č.	těleso	$d_{\text{tělesa}}$ [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]
10	1	25,97	529,57	x	x
	2	26,02	531,61	x	x
	3	25,90	526,59	x	x
	4	25,94	528,35	x	x
	5	25,98	529,84	x	x
	6	25,62	515,26	x	x
	∅				
směs č.	těleso	$d_{\text{tělesa}}$ [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]
11	1	26,00	530,52	x	x
	2	25,86	524,83	x	x
	3	25,91	526,86	x	x
	4	25,86	524,83	x	x
	5	25,92	527,54	x	x
	6	25,93	527,81	x	x
	∅				

směs č.	těleso	$d_{\text{tělesa}}$ [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]
12	1	25,68	517,81	x	x
	2	25,67	517,41	x	x
	3	25,59	514,06	x	x
	4	25,69	518,08	x	x
	5	25,69	518,22	x	x
	6	25,59	514,06	x	x
ϕ					

^{a)} průměr ze tří naměřených hodnot průměru těles uvedené tak v celém textu

^{b)} x - pevnost v tlaku pod hranici měřitelnosti uvedené tak v celém textu

5.3.3 Výluhy těles z odpadu solidifikovaného geopolymerem

U vybraných těles byl proveden výluh dle **kap. 4.3.9**. Výluhy měly žlutou barvu a pH výluhů se pohybovalo v rozmezí 11,8-12,7. Koncentrace cínu se pohybovala od 45 $\mu\text{g.l}^{-1}$ do 130 $\mu\text{g.l}^{-1}$ (viz **tab. 15**) a obsah odpadního kalu ve směsi se pohyboval okolo 65 %. Byl stanoven i obsah rozpuštěného organického uhlíku, který ale nepřesáhl stanovené limity pro třídu vyluhovatelnosti I, tedy 50 mg.l^{-1} dle vyhlášky 294/2005 Sb. [45].

Tab. 15.: Stanovené hodnoty pH, koncentrace cínu a procentuálního obsahu odpadu u těles stabilizovaných/solidifikovaných geopolymerem a nesolidifikovaného kalu

směs č.	pH	c_{Sn} [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	W_o^a [% hm.]
8	12,25	72,485	65
9	12,69	83,466	64
10	12,24	45,527	66
11	12,23	99,202	66
12	11,80	130,055	67
nesol. kal	8,22	0	100

^{a)} W_o - obsah odpadu ve směsi

Lze pozorovat zvýšenou hodnotu koncentrace cínu u směsi č. 12, kterou lze vysvětlit vedle nejvyššího obsahu odpadu ve směsi i použitím vodovodní vody namísto deionizované vody při přípravě směsi. Rovněž hodnota pH se zde liší od ostatních směsí. Nejnižší vyluhovatelnost cínu vykazuje směs č. 10, na jejíž přípravu bylo použito o něco více KOH, než ve směsích č. 8-9. U směsi č. 11 a 12 bylo oproti směsím č. 8 a 9 použito poněkud nižší množství vodního skla, což, jak je z tabulky patrné, vedlo ke zvýšení vyluhovatelnosti Sn. Proto lze konstatovat, že snižování navážky vodního skla by pravděpodobně z hlediska

vyluhovatelnosti nebylo žádoucí. V případě srovnání koncentrace cínu ve výluhu samotného nesolidifikovaného kalu a těles S/S geopolymerem lze pozorovat, že ve výluhu kalu nevyloučil prakticky žádný cín, což bylo pravděpodobně způsobeno téměř neutrálním pH, při kterém dochází k tvorbě nerozpustných sloučenin cínu. V případě S/S pomocí geopolymeru byly celkem vysoké hodnoty pH způsobené přidavkem KOH, kdy se tvoří rozpustné sloučeniny cínu (hydroxokomplexy).

5.3.4 Zkušební tělesa kalu stabilizovaného/solidifikovaného cementem

Zkušební tělesa jednotlivých testovaných směsí (viz **tab. 9**) měla barvu šedou. V případě přidavku aktivního uhlí byla tělesa tmavě šedá. Našly se i výjimky, a to v případě hmotnostního poměru sušina odpadu/cement 40:60, kdy tělísko mělo zabarvení bílé. Z hlediska pevnosti došlo ke ztuhnutí směsi od poměru 65:35. Ostatní tělesa s vyšším obsahem odpadního kalu se buď samovolně rozpadla (např. směsi č. 1 a 2) nebo byla příliš měkká a drolila se.

Manipulovatelnost při tvorbě směsí se lišila, poměr od poměru, kdy docházelo buď k tvorbě směsí s velmi sníženou tekutostí, některé byly až suché, a tudíž pomocí vibrační destičky nešly tyto směsi vpravit do forem. Z tohoto důvodu musely být některé směsi formovány do mechanicky pomocí dřevěného kolíku. Z hlediska zpracovatelnosti se jevila nejlépe směs č. 7. Pro lepší manipulovatelnost byla vyzkoušena směs s přidavkem destilované vody a následně třepána na vibrační destičce pro zbavení vzduchových bublin po dobu 5 min. Výsledkem byla zvýšená tekutost, ale minimální pevnost, proto tato směs nebyla podrobněji testována a není ani zahrnuta v **tab. 9**.

Pro testy vyluhovatelnosti a pevnosti byly po 28 dnech tuhnutí vybrány směsi č. 6, 7 a směsi s přidavkem aktivního uhlí č. 9, 10, 11, 12. Podle způsobu plnění formiček se na některých tělesech objevily praskliny. Proto je jednoznačně lepší zvýšit manipulovatelnost jednotlivých těles pro formování na vibrační destičce než tělesa plnit mechanicky.

5.3.5 Pevnost v tlaku těles stabilizovaných/solidifikovaných cementem

Vybraná tělesa, která byla S/S cementem, byla podrobena měření pevnosti tlaku dle postupu v **kap. 4.3.8**. Tělesa, která měla obsah cementu 50 %, dosáhla velmi malé pevnosti a to pouze v případech s použitím aktivního uhlí. V případě obsahu cementu 45 %, tělesa měla neměřitelně nízkou pevnost (viz **tab. 17**). Výrobce cementu udává minimální normovanou deklarovanou pevnost 32,5 MPa po 28 dnech tuhnutí dle normy EN 197-1. Z tohoto plyne,

že pevnost těles významně ovlivňuje přidávaný odpadní kal, který se vyznačoval výraznou adhezí.

Pro srovnání byla vytvořena řada těles s přidavkem vody do cementu bez odpadního kalu v poměru voda/pevná látka (W/S) 0,3-0,5 se zachováním manipulovatelnosti při tvorbě směsí (viz **tab. 16**). Poměr W/S u jednotlivých S/S poměrů s obsahem odpadního kalu se pohyboval mezi 0,53-1,13.

Tab. 16.: Pevnost v tlaku u cementových těles po 7 dnech

směs	Poměr W/S ^{a)}	d _{tělesa} [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]	p [MPa]
cement	0,3	26,31	543,39	10000	18,40	18,40
	0,35	26,25	540,91	12000	22,18	20,38
		26,19	538,44	10000	18,57	
	0,4	26,20	538,86	10500	19,49	18,06
		26,25	540,91	9000	16,64	
	0,45	26,28	542,15	8000	14,76	14,77
		26,25	540,91	8000	14,79	
	0,5	26,29	542,56	8000	14,74	12,87
		26,36	545,46	6000	11,00	

^{a)} W/S - poměr voda/pevná látka

Po 7 dnech tuhnutí byla největší hodnota dosažena u poměru W/S 0,35 a to 20,38 MPa.

Tab. 17.: Pevnosti v tlaku jednotlivých vybraných směsí zkušebních těles stabilizovaných/solidifikovaných pomocí cementu

směs č.	těleso	d _{tělesa} [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]
6	1	26,00	530,52	x	x
	2	25,96	529,03	x	x
	3	25,83	523,61	x	x
	4	26,02	531,61	x	x
	5	25,91	527,13	x	x
	6	25,97	529,57	x	x
∅					
směs č.	těleso	d _{tělesa} [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]
7	1	26,03	531,89	0	0
	2	26,00	530,52	1000	1,88
	3	26,07	533,66	1000	1,87
	4	26,01	530,93	0	0
	5	26,01	531,07	1000	1,88
	6	26,02	531,48	0	0
∅					0,94±0,94

směs č.	těleso	$d_{\text{tělesa}}$ [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]
9	1	25,96	528,89	0	0
	2	25,97	529,44	2000	3,78
	3	25,99	530,25	0	0
	4	25,77	521,31	2000	3,84
	5	25,94	528,35	2000	3,79
	6	25,98	529,98	2000	3,77
	\emptyset				
směs č.	těleso	$d_{\text{tělesa}}$ [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]
10	1	25,95	528,49	0	0
	2	26,09	534,48	2500	4,68
	3	25,94	528,08	3000	5,68
	4	25,89	526,18	0	0
	5	26,01	531,07	0	0
	6	25,79	521,99	1500	2,87
	\emptyset				
směs č.	těleso	$d_{\text{tělesa}}$ [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]
11	1	26,01	531,07	x	x
	2	26,02	531,34	x	x
	3	25,95	528,49	x	x
	4	26,07	533,66	x	x
	5	26,02	531,61	x	x
	6	26,01	531,20	x	x
	\emptyset				
směs č.	těleso	$d_{\text{tělesa}}$ [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]
12	1	25,87	525,50	x	x
	2	25,93	527,67	x	x
	3	25,97	529,30	x	x
	4	25,84	524,15	x	x
	5	25,92	527,40	x	x
	6	25,94	528,21	x	x
	\emptyset				

Jak lze vidět v **tabulce č. 17** tak neměřitelnou pevnost měly poměry č. 11, 12, 6 tedy s obsahem 55 % sušiny kalu. V případě obsahu 50 % sušiny kalu byla naměřená pevnost < 0,94 MPa u směsi č. 7. S přidavkem aktivního uhlí bylo dosaženo pevnosti < 2,53 MPa u směsi č. 9 a < 2,21 MPa u směsi č. 10, která obsahovala 1 g aktivního uhlí. Naměřené pevnosti ukazují na fakt, že se nepodařilo najít optimální poměr, který by zachoval přijatelnou cenu s maximálním využitím odpadního kalu.

5.3.6 Výluhy zkušebních těles stabilizovaných/solidifikovaných cementem

U vybraných těles byl proveden vyluhovací test dle **kap. 4.3.9**. Všechny výluhy byly čiré a bezbarvé. Koncentrace cínu ve výluzích těles stabilizované/solidifikované cementem se pohybovala v rozmezí od cca 16 až 70 $\mu\text{g.l}^{-1}$ a pH výluhů od 11,27 do 11,68 (viz **tab. 18**). Dále byl ve výluzích stanoven obsah rozpuštěného organického uhlíku (DOC), který se pohyboval v rozmezí 3,85 mg.l^{-1} do 5,08 mg.l^{-1} .

Tab. 18.: Naměřené hodnoty koncentrace cínu, pH a DOC u zkušebních těles stabilizovaných/solidifikovaných cementem

směs č.	pH	$c_{\text{Sn}} [\mu\text{g.l}^{-1}]$	DOC [mg.l^{-1}]	$W_c^{\text{a)}} [\% \text{ hm.}]$
6	11,68	16,852	4,672	45
7	11,38	70,375	4,739	50
9	11,66	32,026	3,836	50
10	11,55	43,400	5,077	50
11	11,61	18,640	4,639	45
12	11,27	17,327	4,216	45

a) W_c - obsah cementu v sušině směsi

Přídavek aktivního uhlí se zdá být účinný u těles s obsahem 50 % sušiny kalu, kdy bez přídavku je koncentrace cínu ve výluzu přibližně 70 $\mu\text{g.l}^{-1}$ a po přídavku 0,5 g aktivního uhlí respektive 1 g se koncentrace cínu sníží na asi 32 respektive 43 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Lze též pozorovat, že rozpuštěný organický uhlík je nejvyšší s přídavkem 1g uhlí a nejnižší s 0,5 g aktivního uhlí (viz **tab. 18**). Tento sledovaný jev měl hlavně za cíl ukázat, že s přídavkem aktivního uhlí bylo více navázáno organické hmoty, což se podařilo v případě přídavku 0,5 g aktivního uhlí (viz **tab. 18**, směsi č. 9 a 11). Pro tělesa s obsahem sušiny 45 % se koncentrace cínu pohybovala o 30 $\mu\text{g.l}^{-1}$ níže než u s obsahem 50 % sušiny. Tedy okolo 17 $\mu\text{g.l}^{-1}$, což by poukazovalo na lepší navázání cínu v matrici cementu. Rozpuštěný organický uhlík se zde pohyboval okolo 4 mg.l^{-1} . Podle zákona o odpadech 185/2001 Sb. a vyhlášce č.294/2005 Sb. je limit pro I. třídu vyluhovatelnosti pro DOC 50 mg.l^{-1} [45]. Toto kritérium by splňovaly všechny uvedené vyzkoušené poměry. Pro pH je limit u II. třídy vyluhovatelnosti ≥ 6 , což taktéž splňují všechny uvedené poměry. Pro vyluhovatelnost Sn nejsou ve vyhlášce předepsány žádné limitní hodnoty, pravděpodobně z důvodu, že cín je málo toxický. Při porovnání s výluhy odpadního kalu solidifikovaného pomocí geopolymeryzace

je však vidět, že je v případě cementace dosaženo o něco lepší fixace Sn v matrici, což může být způsobeno zejména nižší hodnotou pH výluhů.

5.3.7 Zkušební tělesa z kalu solidifikovaného/stabilizovaného popílkem

Tělesa se vyznačovaly vysokou vlhkostí a viditelným mokrým povrchem i po 7 dnech tuhnutí, což oproti jiným metodám bylo projevem nedostatečné adsorpce vody do matrice. Například u cementu nebo geopolymery se voda na povrchu neobjevovala už po 3 dnech tuhnutí. Po 28 dnech byly tělesa vesměs suchá, akorát u směsi č. 1 byly vidět vlhké místa. Zajímavostí bylo, že právě směs č. 1 se vyznačovala jako jediná velmi hladkým povrchem. Jednotlivá tělesa se vyznačovala barvou světle až tmavě hnědou a některé s přídavkem cementu byly šedé.

Z hlediska manipulovatelnosti se nejlépe jevila směs s přídavkem 50 % hm. popílku (viz **tab. 10**). Problémem občas bylo to, že v některých případech už směs nešla zarovnat na vibrační destičce.

5.3.8 Pevnost v tlaku těles stabilizovaných/solidifikovaných popílkem

Nejdříve byly změřeny pevnosti v tlaku zkušebních těles připravených z fluidního popílku a vody v rozmezí W/S 0,5 - 0,75 dle viz **kap. 4.3.9** po 7 dnech. Jednotlivé testovací tělesa se vyznačovala velmi nízkou hodnotou pevnosti tlaku. Naměřená byla pouze v případě poměrů W/S 0,5 - 0,55, a to v rozmezí 0,93 – 0,37 MPa (viz **tab. 19**). Ostatní tělesa měla neměřitelnou pevnost. Po 28 dnech tuhnutí ve formičce se pevnost viditelně zvýšila u všech poměrů (viz **tab. 20** a **obr. 10**). V případě dvou jmenovaných se dokonce naměřily nejvyšší hodnoty z celé sady a to 9,26 MPa pro W/S 0,5 respektive 7,42 MPa pro W/S 0,55. Zajímavostí je, že u poměru W/S 0,65 byla naměřena hodnota 6,50 MPa, což je o 0,94 MPa vyšší než u poměru W/S 0,6. Celkové rozmezí hodnot tlaku se pohybovalo mezi 2,32 – 9,26 MPa.

Tab. 19.: Pevnosti v tlaku po 7 dnech tuhnutí pro poměry W/S 0,5 - 0,75

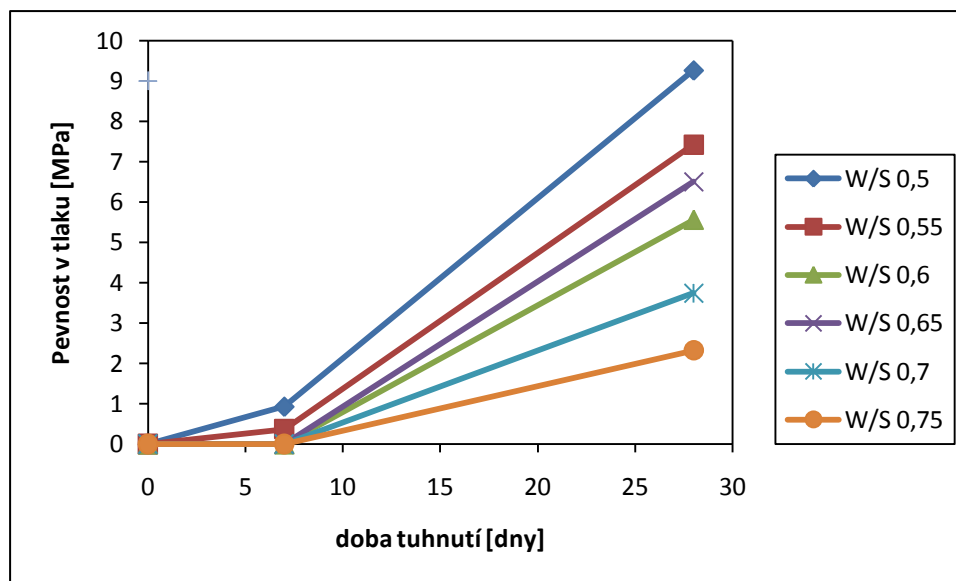
směs	Poměr W/S ^{a)}	d _{tělesa} [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]	p [MPa]
popílek	0,5	26,22	539,68	500	0,93	0,93
		26,24	540,50	500	0,93	
	0,55	26,20	538,86	200	0,37	0,37
		26,20	538,86	200	0,37	
	0,6	26,22	539,68	0	0,00	0,00
		26,20	538,86	0	0,00	
	0,65	26,16	537,21	x	x	x
		26,21	539,27	x	x	
	0,7	26,18	538,03	x	x	x
		26,05	532,70	x	x	
	0,75	26,19	538,44	x	x	x
		26,18	538,03	x	x	

^{a)} W/S - poměr voda/pevná látka

Tab. 20.: Pevnosti v tlaku po 28 dnech tuhnutí pro poměry W/S 0,5 – 0,75

směs	Poměr W/S	d _{tělesa} [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]	p [MPa]
popílek	0,5	26,22	539,68	5000	9,26	9,26
		26,24	540,50	5000	9,25	
	0,55	26,20	538,86	4000	7,42	7,42
		26,20	538,86	4000	7,42	
	0,6	26,22	539,68	3000	5,56	5,56
		26,20	538,86	3000	5,57	
	0,65	26,16	537,21	2000	3,72	6,50
		26,21	539,27	5000	9,27	
	0,7	26,18	538,03	2000	3,72	3,74
		26,05	532,70	2000	3,75	
	0,75	26,19	538,44	1000	1,86	2,32
		26,18	538,03	1500	2,79	

^{a)} W/S - poměr voda/pevná látka



Obr. 10 Jednotlivé poměry W/S a jejich pevnost v tlaku po 7 a 28 dnech

Předchozí studie, kde do směsi nebyl přidán odpadní kal, byla dělaná hlavně proto, aby se prokázalo jaký vliv na pevnost, má přídavek kalu do směsi. Pro měření pevnosti bylo vybráno jenom několik poměrů, které se na pohled nedrolily, anebo se nerozpadly či nerozlomily přímo v rukách. Tyto kritéria splnily směsi č. 1, 2, 3, 5 a 6 a postupováno bylo dle kap. 4.3.9. Nevhodné byly směsi 4, 8, 7 z již zmíněných důvodů, ale dalším problémem, který přibyl u směsi č. 4, bylo to, že na povrchu vznikala lehce otíratelný prášek z kalu.

Z pohledu směsi s přídavkem odpadního kalu se nejlépe jevila č. 1. Ať již zmíněným hladkým povrchem bez vzduchových bublin, tak pevností která se průměrně pohybuje okolo $7,70 \pm 1,38$ MPa (viz **tab. 21**). V podstatě stejných hodnot dosáhla směs č. 2 a to $7,68 \pm 3,78$ MPa. Tato směs obsahovala 34 % hm. pojiva (viz **tab. 10**). Nejvyšší naměřená hodnota v pevnosti v tlaku byla právě u směsi č. 2 a to 13 MPa u tělesa č. 4 s plochou kolmého průřezu $538,31 \text{ mm}^2$. U další tři měřených směsí se pevnost v tlaku pohybovala průměrně od $2,80 \pm 0,65$ do $5,69 \pm 2,98$ MPa (viz **tab. 21**). Zde by bylo taky vhodné srovnat tělesa s přídavkem kalu a bez něho. Lze vyčíst, že při hodnotě poměru W/S 0,6 bez přídavku odpadního kalu je naměřená pevnost 5,56 MPa (viz **tab. 20**), kdežto s přídavkem při poměru W/S 0,64 je hodnota $7,70 \pm 1,38$, což je překvapivě vyšší (viz **tab. 21**).

Tab. 21.: Jednotlivé naměřené hodnoty pevnosti v tlaku pro směsi S/S popílkem

směs č.	těleso	$d_{\text{tělesa}}$ [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]
1	1	26,08	534,07	3000	5,62
	2	26,13	535,98	4000	7,46
	3	26,07	533,38	5000	9,37
	4	26,19	538,31	4500	8,36
směs č.	těleso	$d_{\text{tělesa}}$ [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]
2	1	26,09	534,34	2000	3,74
	2	26,11	535,30	5000	9,34
	3	26,17	537,76	2500	4,65
	4	26,19	538,31	7000	13,00
směs č.	těleso	$d_{\text{tělesa}}$ [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]
3	1	25,93	527,94	5000	9,47
	2	25,67	517,27	1000	1,93
	3	25,93	527,81	2000	3,79
	4	25,97	529,44	4000	7,56
směs č.	těleso	$d_{\text{tělesa}}$ [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]
5	1	25,90	526,59	1500	2,85
	2	25,96	529,16	2500	4,72
	3	25,94	528,21	2000	3,79
	4	25,99	530,25	1000	1,89
směs č.	těleso	$d_{\text{tělesa}}$ [mm]	S [mm ²]	F [N]	p [MPa]
6	1	26,09	534,34	1500	2,81
	2	26,13	536,12	2000	3,73
	3	26,03	532,02	1000	1,88
	4	26,12	535,43	1500	2,80

5.3.9 Výluhy zkušebních těles stabilizovaných/solidifikovaných fluidním popílkem

U vybraných těles byl proveden vyluhovací test dle **kap. 4.3.9**. Všechny výluhy byly čiré a bezbarvé. Koncentrace cínu ve výluzích těles stabilizované/solidifikované fluidním popílkem se pohybovala v rozmezí od cca 0 až 97 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a pH výluhů od 9,85 do 11,29 (viz **tab. 22**). Ze získaných hodnot, lze předpokládat, že S/S fluidním popílkem proběhla úspěšně hlavně u směsí č. 1 a č. 6, jak z hlediska pevností tak i právě výluhů.

Tab. 22.: Naměřené hodnoty koncentrace cínu a pH výluhů v závislosti na poměru obsahu vody a pojiva v sušině směsi u zkušebních těles stabilizovaných/solidifikovaných fluidním popílkem

směs č.	pH	$c_{\text{Sn}} [\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$	W/S ^{a)}	W _b ^{b)} [% hm.]
1	11,29	0	0,64	70
2	10,62	0	0,73	55
3	10,10	97,73	0,78	46
5	9,85	90,45	0,89	33
6	10,55	0	0,91	42
nesol. kal	8,21	0	-	-
popílek	12,26	122,27	-	-

^{a)} W/S - poměr voda/pevná látka

^{b)} W_b - obsah pojiva v sušině směsi

Ve srovnání s nesolidifikovaným kalem měly výluhy S/S těles vyšší hodnotu pH. Koncentrace cínu ve výluhu samotného popílku se pohybovala okolo 122 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Z hlediska vyluhovatelnosti Sn vykazovaly nejlepší výsledky směsi č. 1, 2 a 6. U směsi č. 6 byla S/S dosažena při nejnižší dávce pojiva (42 %), avšak jako pojivo byla použita směs fluidního popílku a cementu v poměru 1:1 a z hlediska pevnosti v tlaku byla tato směs horší (viz **předchozí kapitola**). U směsí č. 1 a 2 byl pojivem samotný fluidní popílek, nicméně jeho dávka musela být mírně vyšší. U směsí č. 3 a 5, kde byl obsah popílku v suché směsi pod 50 %, již k vyluhování cínu docházelo.

5.4 Ekonomické hledisko

Jedním z kritérií podle, kterého lze posoudit aplikovatelnost daného materiálu pro stabilizaci/solidifikaci může být finanční náročnost na zařízení. Podle tohoto kritéria by se nejlevněji jevila S/S odpadu s použitím fluidního popílku, jelikož je jeho zařízení prakticky zadarmo. Fluidní popílek vznikající při spalování uhlí lze označit jako vedlejší energetický produkt, který, pokud se nevyužije ve stavebnictví, se musí ukládat na skládku za nemalé

peníze. V případě kombinace těchto dvou složek pro S/S odpadu by se ušetřilo za ukládání jak u popílku, tak i u samotného odpadního kalu. Využití by mohlo být například na příjezdové cestě na skládkách odpadů.

Z hlediska S/S pomocí geopolymery se přidává do odpadního kalu draselné vodní sklo, které může mít rozdílný obsah dvou hlavní složek SiO_2 a K_2O a tudíž se může lišit i jeho výsledná cena. Z dostupných informací je možné zjistit, že zakoupit draselné vodní sklo lze v cenové relaci cca 20 Kč za 1 kg. Dále se do odpadního kalu přidává KOH, které lze zakoupit v balení 1 kg za cenu 152 Kč v technické čistotě [46]. Z hlediska studie by v případě vybraného poměru: 100 g vysušeného odpadu s 80 g vodního skla a 22 g KOH přišla S/S 100 g vysušeného odpadního kalu na přibližně 4,94 Kč a v objemu odpadního kalu 30 t/rok (tj. 12,9 t/rok sušiny kalu) na 637 260 Kč. Výslednou cenu S/S by dále zvyšovaly náklady na vysušení kalu.

S/S pomocí cementu oproti geopolymery se jeví jako schůdnější ekonomická varianta. 1 kg cementu se dá koupit již za 3 Kč [47]. Jelikož se nepodařilo prokázat vliv aktivního uhlí na pevnost či koncentraci cínu ve výluhu, byla pro ekonomické zhodnocení vybrána směs bez aktivního uhlí, obsahující 50 g cementu na 50 g sušiny odpadního kalu (směs č. 7 viz **tab. 9**). Náklady připadající na S/S 50 g sušiny odpadu vycházejí na 0,15 Kč a v objemu odpadního kalu 30 t/rok na 38 700 Kč, což je ve srovnání s geopolymery výrazně lepší, ale ve srovnání s fluidním popílkem by použití v praxi bylo stále velmi nákladné a přitom z hlediska pevnosti v tlaku horší.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo pokusit se stabilizovat/solidifikovat odpadní kal z výroby plaveného skla. Byly vybrány tři způsoby S/S geopolymerace, cementace a S/S pomocí fluidního popílku.

Pro S/S pomocí geopolymery se nejdříve vypočetl teoretický poměr, který měl zaručit dostatečné ztuhnutí směsi, ale ukázalo se, že největším problémem je voda, která způsobovala praskání jednotlivých těles, proto se nepodařilo připravit tělesa s dostatečnou pevností. Řešením by mohlo být vyzkoušení větší škály těles s různým obsahem odpadního kalu. Z hlediska vyluhovatelnosti byly sledované parametry vyhovující a splňovaly limity pro třídu vyluhovatelnosti I. Jediným problémem mohly být vysoké hodnoty pH způsobené přidávkem hydroxidu draselného.

V případě použití cementu jako pojiva při S/S odpadního kalu se oproti geopolymeryům dosáhlo vyšších pevností v tlaku, které ale byly stále příliš nízké pro úspěšnou S/S odpadu. Vesměš zde nastával stejný problém jak u geopolymeryů a tou byla voda obsažená v kalu, která mohla způsobit nízkou pevnost v tlaku u stabilizovaných/solidifikovaných těles. Dalším sledovaným jevem bylo aktivní uhlí, u kterého se neprokázal vliv na koncentraci cínu ve výluhu nebo pevnost v tlaku. Problémem bylo též smíchání jenom samotného odpadu a cementu bez přidavku další vody z důvodu značné lepivosti směsi. Z hlediska vyluhovatelnosti bylo dosaženo požadovaných limitů pro třídu vyluhovatelnosti I.

Poslední vyzkoušenou metodu byla S/S odpadu pomocí fluidního popílku. Popílek je svou charakteristikou podobný cementu. V tomto případě došlo už k význačnému zvýšení pevnosti v tlaku a to na rozmezí 2,8 – 7,7 MPa, čímž by se vrchní hranice stala použitelnou pro praxi. Popílek byl z hlediska parametru pevnosti v tlaku jednoznačně nejlepší vzhledem ke skoro až nulovým výsledkům u geopolymery a cementu. Z hlediska vyluhovatelnosti se hodnoty koncentrace Sn pohybovaly na hranici meze detekovatelnosti, čímž se dá říci, že byla splněna kritéria hlavního cíle této práce S/S odpad s vysokým obsahem cínu.

Dalším rozhodujícím parametrem podle, kterého se lze rozhodnout jakou metodu S/S lze použít v praxi může být finanční hledisko. Ve srovnání použitých metod by se nejlépe jevil fluidní popílek, jelikož je jeho finanční náročnost minimální, oproti geopolymeryům a S/S pomocí cementu. V případě posledně dvou jmenovaných, hlavně u geopolymeryů, lze říci, že ročně za využití odpadního kalu zaplatit 637 260 Kč je nepřijatelné, tudíž S/S pomocí geopolymery se zdá být v tomto případě zcela nevyhovující.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Means, J.L., et al.: *The Application of solidification/stabilization to waste materials* 1995, Florida, USA: CRC press,inc.
- [2] Sieger, J.S.: *Chemical characteristics of float glass surfaces*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1975. 19: p. 213-220.
- [3] Xu, G., Zou J., Li G.: *Stabilization/Solidification of Heavy Metals in Sludge Ceramicite and Leachability Affected by Oxide Substances*. Environmental Science & Technology, 2009. 43(15): p. 5902-5907.
- [4] Shi, H.-s., Kan L.-l.: *Characteristics of municipal solid wastes incineration (MSWI) fly ash-cement matrices and effect of mineral admixtures on composite system*. Construction and Building Materials, 2009. 23(6): p. 2160-2166.
- [5] Horáček, M. *Skládkování zvoní hrana* [online]. 2008 [cit. 2011-04-24]; Dostupné na: <http://www.envigroup.cz/www/aktuality/aktualita-118.html>
- [6] Malviya, R., Chaudhary R.: *Leaching behavior and immobilization of heavy metals in solidified/stabilized products*. Journal of Hazardous Materials, 2006. 137(1): p. 207-217.
- [7] Kuraš, Mečislav. *Odpady, jejich využití a zneškodňování*. Praha: Český ekologický ústav, 1994, p. 212-218.
- [8] Sun, Y., et al.: *Polysulfide as a novel chemical agent to solidify/stabilize lead in fly ash from municipal solid waste incineration*. Chemosphere, 2010. 81(1): p. 120-126.
- [9] Kafka, Z., Punčochářová J. *Využití procesu solidifikace/stabilizace při zneškodňování nebezpečných složek v průmyslových odpadech* [online]. 2000 [cit 2011-01-25]; Dostupné na: http://www.umad.de/infos/iuappa/pdf/B_17.pdf
- [10] Kotlík, Petr. *Stavební materiály historických objektů*. 1. vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1999, p. 28-30.
- [11] Křístek, R. *Matematické modely karbonatace betonu a vápenné malty* [online] 2003. [cit. 2011-04-22]; Dostupné na: <http://www.fce.vutbr.cz/veda/dk2003texty/pdf/4-1/rp/kristek.pdf>

- [12] Parsa, J., Munson-McGee S.H., Steiner R.: *Stabilization/Solidification of Hazardous Wastes Using Fly Ash*. Journal of Environmental Engineering, 1996. 122(10): p. 935-940.
- [13] Kearney, B. *Summary ASTM C-618, Pozzolan* [online] 2003 [cit. 2011-05-14]; Dostupné na:
<http://out.uclv.edu.cu/fac/Lima/Para%20Lima%20Clases/CIDEM/ASTM%20C-618.pdf>
- [14] Dimter, S., Rukavina T., Minazek K. *Použití popílku v cementobetonovém krytu pozemní komunikace* [online] 2007 [cit. 2011-05-14]; Dostupné na:
www.silmos.cz/file.php?id=1064
- [15] 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, 1995. 25(3): p. 658-670.
- [16] Dermatas, D., Meng X.: *Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils*. Engineering Geology, 2003. 70(3-4): p. 377-394.
- [17] Luna Galiano, Y., Fernández Pereira C., Vale J.: *Stabilization/solidification of a municipal solid waste incineration residue using fly ash-based geopolymers*. Journal of Hazardous Materials, 2011. 185(1): p. 373-381.
- [18] van Jaarsveld, J.G.S., van Deventer, J.S.J.: *The effect of metal contaminants on the formation and properties of waste-based geopolymers*. Cement and Concrete Research, 1999. 29(8): p. 1189-1200.
- [19] Qian, G., et al.: *Utilization of MSWI fly ash for stabilization/solidification of industrial waste sludge*. Journal of Hazardous Materials, 2006. 129(1-3): p. 274-281.
- [20] Singh, T.S., Pant K.K.: *Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials*. Journal of Hazardous Materials, 2006. 131(1-3): p. 29-36.
- [21] Katsioti, M., et al.: *The effect of bentonite/cement mortar for the stabilization/solidification of sewage sludge containing heavy metals*. Cement and Concrete Composites, 2008. 30(10): p. 1013-1019.

- [22] Kafka, Z., Punčochářová, J.: Pojiva a aditiva pro chemickou stabilizaci nebezpečných odpadů. *Chemické listy*, 2002, 96, p. 800-804.
- [23] Moon, D., et al.: *An assessment of Portland cement, cement kiln dust and Class C fly ash for the immobilization of Zn in contaminated soils*. *Environmental Earth Sciences*. 61(8): p. 1745-1750.
- [24] Gollmann, M.A.C., et al.: *Stabilization and solidification of Pb in cement matrices*. *Journal of Hazardous Materials*, 2010. 179(1-3): p. 507-514.
- [25] Voglar, G.E., Lestan D.: *Solidification/stabilisation of metals contaminated industrial soil from former Zn smelter in Celje, Slovenia, using cement as a hydraulic binder*. *Journal of Hazardous Materials*, 2010. 178(1-3): p. 926-933.
- [26] Lin, S.L., et al.: *Stabilization and solidification of lead in contaminated soils*. *Journal of Hazardous Materials*, 1996. 48(1-3): p. 95-110.
- [27] Maciás, A., Guerrero Bustos, A. M., Goñi Elizalde, S.: Stabilization/solidification of municipal solid waste in cemented matrices, in *Ist Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco – Energy*. Madrid, 2009, p. 185-188.
- [28] Izquierdo, M., et al.: *The role of open and closed curing conditions on the leaching properties of fly ash-slag-based geopolymers*. *Journal of Hazardous Materials*, 2010. 176(1-3): p. 623-628.
- [29] *Chemická podstata hmoty* [online]. 2011 [cit. 2011-04-25]; Dostupné na: <http://www.claypolymers.com/cz/clay-polymer/podstata-hmoty.html>
- [30] Fernández Pereira, C., et al.: *Waste stabilization/solidification of an electric arc furnace dust using fly ash-based geopolymers*. *Fuel*, 2009. 88(7): p. 1185-1193.
- [31] Magalhães, J.M., et al.: *Physical and chemical characterisation of metal finishing industrial wastes*. *Journal of Environmental Management*, 2005. 75(2): p. 157-166.
- [32] Greenwood, N.N., Earnshaw A.: *Chemie prvků* 1993, Praha: Informatorium, p. 450-1517.
- [33] Takeno, N.: *Atlas of Eh-pH diagrams* [online]. 2005 [cit. 2011-05-10]; Dostupné na: www.gsj.jp/GDB/openfile/files/no0419/openfile419e.pdf

- [34] Kedziorek, M.A.M., Bourg A.C.M., Giffaut E.: *Hydrogeochemistry of Sn(IV) in the context of radioactive waste disposal: Solubility and adsorption on MX-80 bentonite and Callovo-Oxfordian argilite*. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C, 2007. 32(8-14): p. 568-572.
- [35] Séby, F., et al.: *A critical review of thermodynamic data for inorganic tin species*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2001. 65(18): p. 3041-3053.
- [36] Rha, C.Y., Kang S.K., Kim C.E.: *Investigation of the stability of hardened slag paste for the stabilization/solidification of wastes containing heavy metal ions*. Journal of Hazardous Materials, 2000. 73(3): p. 255-267.
- [37] Scanferla, P., et al.: *An innovative stabilization/solidification treatment For contaminated soil remediation: demonstration project results*. Journal of Soils and Sediments, 2009. 9(3): p. 229-236.
- [38] Klikorka, J., Hájek, B., Votinský, J.: *Obecná a anorganická chemie*. 2. vydání. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989, p. 494-499.
- [39] *Public health statement tin and tin compounds* [online], Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 2005. [cit. 2011-04-10]; Dostupné na: <http://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=541&tid=98>
- [40] 12457- 4. *Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 4: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním)*. Praha: Český normalizační institut, 2003. 29 s.
- [41] Vale, J., et al.: *Stabilization/solidification(S/S) Using Fly Ash-Based Geopolymers. Influence of Carbonation on the S/S of an EAF Dust*, in *World of Coal Ash (WOCA)*. Lexington, 2009, p. 1-13.
- [42] Pospíšil, J. *ANALÝZA SILIKÁTOVÝCH MATERIÁLŮ POMOCÍ XRF: diplomová práce*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2007. 67 s.
- [43] Bednarik, V., et al.: *Polycondensation of Silicate with Hydroxocomplexes of Some Amphoteric Elements in Aqueous Solution*. Bioinorganic Reaction Mechanisms, 2008. 6(4): p. 327-336.

- [44] *Cihelny Zlínsko – přehled výrobků* [online]. 2011 [cit. 2011-05-14]; Dostupné na: <http://www.cihelny-zlinsko.cz/prehled-vyrobku>
- [45] Grusman. *Vyhláška 294/2005 Sb. - Příloha 2 - Vyluhovatelnost odpadů a třídy vyluhovatelnosti* [online] 2011 [cit. 2011-04-21]; Dostupné na: <http://www.inisoft.cz/strana/vyhlaska-294-2005-p2>.
- [46] *Maloobchodní prodejny VERKON, společnost pro vaši laboratoř.* [online]. 2011 [cit. 2011-05-14]; Dostupné na: <http://www.verkon.cz/maloobchodni-prodejny>
- [47] *Českomoravský cement* [online]. 2011 [cit. 2011-05-14]; Dostupné na: <http://www.heidelbergcement.cz/cement/index.php?idp=40>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

S/S	Solidifikace/stabilizace
W/S	Poměr voda/pevná matrice
WS/B	Poměr sušiny odpadního kalu/pojivo
AAS	Atomová absorpční spektroskopie
W/C	Poměr voda k cementu
XRF	Rentgenová fluorescenční spektroskopie
L/S	Poměr voda/sušina
C ₃ S	Trikalcium silikát
C ₂ S	Dikalcium silikát
C ₃ A	Trikalcium aluminát
C ₄ AF	Tetrakalcium aluminoforit
DOC	Rozpuštěný organický uhlík
K _{sp}	Součin rozpustnosti
pK _{sp}	Disociační konstanta
EPA	Environmental protection agency
UTS	Universal treatment standards
ASTM	American society for testing and materials
LOI	Ztráta žháním
WC	Wolfram-karbid

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Chemismus hlavních typů anorganických pojiv v soustavě $\text{SiO}_2 - (\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{Al}_2\text{O}_3$ [9].....</i>	14
<i>Obr. 2 Hydratace cementu [22].....</i>	17
<i>Obr. 3 Chemická struktura základního geopolymeru [29].....</i>	18
<i>Obr. 4 E-pH diagram v systému Pb-O-H za podmínek: $\sum \text{Pb} = 10^{-10} \text{ mol.kg}^{-1}$, 298,15K, 10^5 Pa [33]</i>	24
<i>Obr. 5 E-pH diagram v systému Zn-O-H za podmínek: $\sum \text{Zn} = 10^{-10} \text{ mol.kg}^{-1}$, 298,15K, 10^5 Pa [33]</i>	25
<i>Obr. 6 E-pH diagram v systému Sn-O-H za podmínek: $\sum \text{Sn} = 10^{-10} \text{ mol.kg}^{-1}$, 298,15K, 10^5 Pa [33].....</i>	26
<i>Obr. 7 E-pH diagram v systému Cr-O-H za podmínek: $\sum \text{Cr} = 10^{-10} \text{ mol.kg}^{-1}$, 298,15K, 10^5 Pa [33]</i>	27
<i>Obr. 8 XRF Spektrum lehkých prvků vysušeného kalu.....</i>	49
<i>Obr. 9 XRF Spektrum těžkých prvků vysušeného kalu</i>	49
<i>Obr. 10 Jednotlivé poměry W/S a jejich pevnost v tlaku po 7 a 28 dnech</i>	59

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1.: Jednotlivé příklady různých složení popílků</i>	15
<i>Tab. 2 Jednotlivé příklady optimálních poměrů při použití portlandského cementu pro S/S odpadu</i>	18
<i>Tab. 3.: Vybrané faktory, které mohou ovlivnit proces S/S [1, 22]</i>	20
<i>Tab. 4.: Hodnoty pK_{sp} pro vybrané kovy</i>	23
<i>Tab. 5 Jednotlivé příklady vyluhovacích testů a úspěšnost použití různého druhu pojiva</i>	33
<i>Tab. 6.: Jednotlivé reálné navážky v gramech pro kalibraci ze 7 chemikálií</i>	38
<i>Tab. 7.: Jednotlivé procentuální zastoupení oxidů v homogenizované směsi a LOI, uvedené v hmotnostních procentech</i>	38
<i>Tab. 8.: Navážky vysušeného kalu odpadu, vodního skla, KOH a případně vody pro přípravu zkušebních těles</i>	42
<i>Tab. 9.: Jednotlivé vyzkoušené směsi za použití cementu jako pojiva</i>	43
<i>Tab. 10.: Jednotlivé vyzkoušené směsi s použitím popílku jako pojiva a poměry W/S, WS/B</i>	45
<i>Tab. 11.: Jednotlivé stanovené sušiny kalu</i>	48
<i>Tab. 12.: Ztráta žiháním vysušeného odpadu</i>	48
<i>Tab. 13.: Složení odpadního kalu dle XRF analýzy</i>	50
<i>Tab. 14.: Pevnost v tlaku zkušebních těles s geopolymerním pojivem</i>	51
<i>Tab. 15.: Stanovené hodnoty pH, koncentrace cínu a procentuálního obsahu odpadu u těles stabilizovaných/solidifikovaných geopolymerním a nesolidifikovaného kalu</i>	52
<i>Tab. 16.: Pevnost v tlaku u cementových těles po 7 dnech</i>	54
<i>Tab. 17.: Pevnosti v tlaku jednotlivých vybraných směsí zkušebních těles S/S pomocí cementu</i>	54
<i>Tab. 18.: Naměřené hodnoty koncentrace cínu, pH a DOC u zkušebních těles stabilizovaných/solidifikovaných cementem</i>	56
<i>Tab. 19.: Pevnosti v tlaku po 7 dnech tuhnutí pro poměry W/S 0,5 - 0,75</i>	58
<i>Tab. 20.: Pevnosti v tlaku po 28 dnech tuhnutí pro poměry W/S 0,5 – 0,75</i>	58
<i>Tab. 21.: Jednotlivé naměřené hodnoty pevnosti v tlaku pro směsi S/S popílkem</i>	60

Tab. 22.: Naměřené hodnoty koncentrace cínu a pH výluhů v závislosti na poměru obsahu vody a pojiva v sušině směsi u zkušebních těles stabilovaných/solidifikovaných fluidním popínkem 61

EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

Sigla (místo uložení diplomové práce)	Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
Název diplomové práce	Stabilizace/solidifikace odpadu s vysokým obsahem cínu
Autor diplomové práce	Bc. Štěpán Vinter
Vedoucí diplomové práce	Doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.
Vysoká škola	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Adresa vysoké školy	Nám. T.G.Masaryka 5555, 760 01 Zlín
Fakulta (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Technologická, T.G.Masaryka 275, 762 72 Zlín
Katedra (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
Rok obhájení DP	2011
Počet stran	72
Počet svazků	3
Vybavení (obrázky, tabulky...)	10 obrázků, 22 tabulek,
Klíčová slova	stabilizace/solidifikace, geopolymerace, cement, fluidní popílek, vyluhovací test, pevnost v tlaku, cín, amfoterní kovy

