

Dynamický vyluhovací test solidifikovaného odpadu

Bc. Marek Gougela

Diplomová práce
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Marek Gougela**
Osobní číslo: **T15245**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Dynamický vyluhovací test solidifikovaného odpadu**

Zásady pro vypracování:

- 1. Provedte literární rešerši o používaných metodách testování vyluhovatelnosti solidifikovaných odpadů.**
- 2. Navrhněte metodiku a aparaturu pro dynamický vyluhovací test solidifikovaného odpadu.**
- 3. Provedte experimentální studii dynamického vyluhování vybraného solidifikovaného odpadu.**
- 4. Dosažené výsledky kriticky zhodnoťte a přehledně písemně zpracujte.**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

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

- Song, FY at al., Leaching behavior of heavy metals from sewage sludge solidified by cement-based binders, CHEMOSPHERE 92(2013), str. 344-350

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

3. února 2017

Termín odevzdání diplomové práce:

12. května 2017

Ve Zlíně dne 3. února 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



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

Příjmení a jméno: GOUGELA MAREK

Obor: IOŽP

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 19.5.2017

Gougela

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

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

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

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

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

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

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

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit 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 jim 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 přihlídně k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá dynamickými vyluhovacími testy solidifikovaného odpadu s obsahem olova. Pro vytvoření monolitických solidifikovaných těles byl použit proces cementace a bitumenace. Takto vytvořená cementová solidifikovaná tělesa byla z jedné části naimpregnována různými nátěry, které slouží jako sekundární bariéra. Druhá část cementových solidifikátů společně s tělesy asfaltovými byla ponechána bez nátěru. S těmito monolitickými tělesy byly provedeny vyluhovací testy na třepačce a sestavené aparatuře. Po určitých časových intervalech byly odebírány vzorky a měřena koncentrace olova ve výluzích. Cílem diplomové práce bylo testovat postupy a způsoby vyluhování solidifikovaného odpadu obsahující olovo.

Klíčová slova:

Stabilizace/Solidifikace, olovo, vyluhovací testy, solidifikovaný odpad, cementace, bitumenace

ABSTRACT

This diploma thesis deals with dynamic leaching tests of solidified waste containing lead. The process of cementation and bitumenation was used to create monolithic solidified bodies. The thus-formed cement solidified bodies were impregnated in one piece by different coatings, which serve as a secondary barrier. The second part of the cement solidifier together with the asphalt bodies was left uncoated. With these monolithic bodies, leaching tests were carried out on a rotary and an assembled apparatus. After certain time intervals, samples were taken and the concentration of lead in the leachates measured. The aim of this diploma thesis was to test the processes and methods of leaching salt-containing waste containing lead.

Keywords:

Stabilization / Solidification, lead, leaching tests, solidified waste, cementation, bitumenation

Rád bych poděkoval vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Vratislavu Bednaříkovi, Ph.D za odborné vedení, ochotu, cenné rady a podnětné připomínky, které mi v průběhu zpracování této práce dal. Dále bych rád poděkoval své rodině a blízkým za obrovskou trpělivost, podporu, důvěru a pomoc po celý čas studia.

„Žij, jako bys měl zítra zemřít. Uč se, jako bys měl navždy žít.“

Mahátma Gándhí

„Pro život, ne pro školu se učíme.“

Seneca

Poděkování, motto a čestné prohlášení, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická, nahraná do IS/STAG jsou totožné ve znění:

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

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 SOLIDIFIKACE, STABILIZACE ODPADŮ	13
1.1 SOLIDIFIKAČNÍ TECHNOLOGIE	13
1.2 POJIVA.....	14
1.2.1 Organická pojiva	15
1.2.2 Anorganická pojiva	15
Hydraulická pojiva.....	15
Nehydraulická pojiva.....	15
1.3 VÝHODY A NEVÝHODY STABILIZACE/SOLIDIFIKACE	16
2 SOLODIFIKACE ODPADŮ OBSAHUJÍCÍ TĚŽKÉ KOVY	17
2.1 OLOVO	17
2.1.1 Vstup do životního prostředí	18
2.1.2 Dopady na životní prostředí	18
2.1.3 Dopady na lidské zdraví.....	19
2.2 NEPŘÍZNVIVÉ ÚČINKY KONTAMINANTŮ OVLIVŇUJÍCÍ S/S.....	19
2.2.1 Hodnocení vlastností produktů vzniklých solidifikací.....	20
Fyzikální metody	20
Chemické metody	20
Instrumentální metody	21
2.3 VYLUHOVACÍ TESTY.....	22
2.4 VYLUHOVACÍ TESTY POUŽÍVANÉ V ČR	22
2.5 STANDARDNÍ VYLUHOVACÍ TESTY	22
2.6 EXTRAKČNÍ VYLUHOVACÍ TESTY A TESTY ZNÁMÉ V ZAHRANIČÍ	23
2.6.1 Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)	24
2.6.2 Synthetic precipitation leaching procedure (SPLP)	24
2.6.3 Extraction procedure (EP).....	25
2.6.4 Dynamic Leach Test (DLT).....	25
2.6.5 Eluattest (TVA).....	26
2.6.6 California Waste Extraction test (Cal WET)	26
2.6.7 Extraction Procedure Toxicity Test (EP TOX).....	26
2.6.8 Multiple Extraction Procedure (MEP)	26
2.6.9 pH Dependence leaching test	27
2.6.10 Column leaching test (LEA)	27
2.6.11 Test ve vyluhovací nádrži (Tank leach test)	27
2.6.12 Kompaktní granulovaný vyluhovací test (Compacted granular leach test).....	28
2.7 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ VYLUHOVACÍ TESTY	28
2.7.1 Fyzikální faktory	28
2.7.2 Chemické faktory	29
II PRAKTICKÁ ČÁST	30
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31

3.1	POMŮCKY A PŘÍSTROJE	31
3.2	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A MATERIÁLY	31
3.3	NÁTĚROVÉ HMOTY	31
3.4	ODPAD	32
3.5	PŘÍPRAVA MONOLITICKÝCH TĚLES S/S ODPADU	32
3.5.1	Solidifikovaný odpad s obsahem olova receptura 1	32
3.5.2	Solidifikovaný odpad s obsahem olova receptura 2	33
3.5.3	Solidifikovaný odpad s obsahem olova receptura 3	33
3.5.4	Monolitická tělesa bez nátěru	34
3.5.5	Monolitická tělesa s nátěrem	34
3.6	POUŽITÉ METODY VYLUHOVÁNÍ S/S ODPADU	35
3.6.1	Vyluhovací test na třepačce	35
3.6.2	Vyluhovací test na sestavené aparatuře	35
3.6.3	Sestavení testovací aparatury	36
3.7	STANOVENÍ KONCENTRACE OLOVA POMOCÍ ATOMOVÉ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE	37
3.8	MĚŘENÍ PH	37
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	38
4.1	VYLUHOVACÍ TESTY	38
4.1.1	Vyluhovací test na aparatuře destilovanou vodou – bitumenace, cementace	38
4.1.2	Vyluhovací test na třepačce destilovanou vodou – bitumenace, cementace	39
4.1.3	Vyluhovací test na třepačce 0,1mol/l CH ₃ COOH – cementace	41
4.1.4	Vyluhovací test na třepačce 0,1mol/l CH ₃ COOH – bitumenace	43
4.1.5	Vyluhovací test na aparatuře a třepačce destilovanou vodou – bitumenace	44
4.1.6	Vyluhovací test na aparatuře – vyluhování cementového solidifikátu receptury 1. a 2. zahrabaného v písku destilovanou vodou	45
4.1.7	Vyluhovací test na aparatuře – vyluhování asfaltového solidifikátu zahrabaného v písku destilovanou vodou	46
4.1.8	Vyluhovací test na aparatuře – vyluhování asfaltového i cementového solidifikátu receptury 1. a 2. zahrabaného v písku 1mol/l CH ₃ COOH	47
4.1.9	Vyluhovací test na aparatuře – vyluhování asfaltového solidifikátu zahrabaného v písku 1mol/l CH ₃ COOH	48
4.1.10	Vyluhovací test na aparatuře – vyluhování asfaltového solidifikátu 0,1mol/l CH ₃ COOH zahrabaného v písku	49
4.1.11	Vyluhovací test na aparatuře – vyluhování cementového solidifikátu receptury 1. a 2. zahrabaného v písku 0,1mol/l CH ₃ COOH (1. série)	50
4.1.12	Vyluhovací test na aparatuře – vyluhování cementového solidifikátu receptury 1. a 2. zahrabaného v písku 0,1mol/l CH ₃ COOH (2. série)	52
4.1.13	Vyluhovací test na aparatuře – vyluhování cementového solidifikátu receptury 1. a 2. zahrabaného v písku 0,1mol/l CH ₃ COOH (3. série)	54
4.1.14	Vyluhovací test na aparatuře – neupravený odpad	56
	ZÁVĚR	57

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	58
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	61
SEZNAM OBRÁZKŮ	62
SEZNAM TABULEK.....	63

ÚVOD

Životní prostředí a jeho aktuální stav je v současné době velmi ožehavé a probírané téma po celém světě a dotýká se takřka každého z nás. Žijeme v době, kdy produkujeme a vyrábíme víc, než dokážeme užít a spotřebovat. Ať chceme nebo ne, otázky týkající se ekologie, přírody a následných environmentálních rizik budeme řešit nejen my, ale i naše budoucí generace. Jeden z hlavních problémů je vznik odpadů a nakládání s nimi. Jejich omezení a přijatelné environmentální zneškodnění nebo bezpečné využití je problém dnešního světa. V řadě průmyslových, chemických ale i jiných procesů a v odvětvích, která něco vyrábí, je produkován i odpad, jež obsahuje toxické látky. Takové látky, co jsou obsaženy v odpadech, mohou pak kontaminovat vodu, půdu, vzduch a nakonec i nás. Mezi takové látky patří i těžké kovy, které se postupně dostávají do potravního řetězce, kde se můžou kumulovat a ohrozit tak naše zdraví. Některé odpady obsahující takové látky můžeme sice recyklovat, větší množství ale musíme skládkovat, některé dokonce před uložením na skládku upravit.

Jednou z možností je upravit jejich fyzikálně-chemické vlastnosti a tím zamezit jejich následnému uvolňování do životního prostředí. Jednou z metod takové úpravy je stabilizace/solidifikace odpadu, při které dochází ke snížení nebo úplnému zamezení šíření toxických látek do prostředí. Aplikovatelnost solidifikovaných metod, je jedním z možných řešení pro nakládání s odpady, které obsahují těžké kovy. Cílem těchto úprav odpadů je především dosáhnout stavu s trvale sníženou vyluhovatelností.

Předložená diplomová práce se zabývá dynamickými vyluhovacími testy solidifikovaného odpadu obsahující olovo. Odpad pochází z Vojenského a technického ústavu výzbroje a munice ve Slavičíně a vznikl při vyřazení staré vojenské munice.

Cílem mé diplomové práce je testovat postupy a způsoby vyluhování takového odpadu, který byl upraven procesem solidifikací.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 SOLIDIFIKACE, STABILIZACE ODPADŮ

Proces, při kterém odpady pomocí speciálních metod a postupů změni své fyzikálně-chemické vlastnosti žádoucím způsobem, je označován jako solidifikace/stabilizace (tzv. proces S/S). Při této metodě probíhají souběžně dva procesy najednou. Nejprve jde o proces stabilizace kontaminantů obsažené v odpadu a to formou chemické reakce, kdy se odpad stane méně rozpustným, anebo se nežádoucí látky zachytí plně nebo částečně na sorbentu. Principem je smíchání odpadu s vhodnými typy pojiv, aditiv nebo plniv a vytvoření tak ze sypkého nebo kapalného odpadu pevné matrice, díky které zamezíme pohybu toxických látek do prostředí. Taková forma tuhého odpadu by měla být dostatečně odolná vůči fyzickým, biologickým nebo chemickým vlivům a procesům, které by jinak mohly pomoci k uvolnění toxických látek z kontaminovaných odpadů. Nejčastěji používaným typem pojiv a sorbentů jsou: hydraulické vápno, vápenný hydrát, cement, organické polymery, jíly. Jako plniva se používají některé druhy odpadů jako odpadní celulóza, popílek, škvára, strusky, inertní zeminy atd. Příklady mechanismů stabilizace jsou: adsorpce, absorpce, srážení, detoxikace, mikro-enkapsulace, makro-enkapsulace. Mechanismy solidifikace jsou: adsorpce, enkapsulace, fixace, srážení, kompletace. Dohromady se tyto procesy nazývají solidifikace s chemickou fixací (SCF technologie). [1], [2]

Cílem takového procesu je snížení povrchu odpadů, se kterým souvisí i lepší manipulace s odpady na skládce, zamezení šíření kontaminace do životního prostředí, snížení rozpustnosti polutantů a tím umožnit skládkování odpadu na skládky a to i přeměnou jeho vlastností např. (z nebezpečných na méně-nebezpečné), v neposlední řadě by se takový odpad dal opětovně využít jako konstrukční materiál. Účinnost správnosti solidifikace je zjišťována fyzikálně-chemickými metodami. Např. z hlediska pevnosti v tlaku, nebo odolnosti vůči klimatickým podmínkám. Kromě toho jsou důležitým kritériem i tzv. vyluhovací testy solidifikovaných odpadů. Díky kterým zjišťujeme obsah kontaminantů ve výluhu. [2], [3]

1.1 Solidifikační technologie

Jsou to technologie, které dokážou před uložením na skládku činit odpady „nehybnými“. Jsou tak vhodné pro úpravu a využití velkého množství odpadů jako jsou brusné nebo galvanické kaly, filtrační koláče obsahující těžké kovy, popílek, různé organické sloučeniny, radionuklidy, těžké kovy aj. [2]

Základní druhy solidifikačních technologií používané pro zpracování odpadů jsou:

- Cementace
- Bitumenace
- Vitřifikace

Cementace

Cementace je levná, jednoduchá a velmi používaná S/S technologie, která je založena na mísení odpadu s vhodným množstvím cementu za normální teploty. Vzniklý odpad má někdy větší objem, ale je trvale zakomponován v pevné silikátové matici. Technologie je vhodná především pro anorganické odpady, s následným využitím např. ve stavebnictví.

Bitumenace

Proces bitumenace je založen na mísení odpadů anorganického i organického původu s asfaltovým pojivem za zvýšené teploty. Díky tomu hrozí nebezpečí požáru nebo uvolňování toxických látek. Pro dobrý průběh procesu je důležité odpad odvodnit. Výpar přebytečné vody se provádí v odparce a následně se mísí s vhodným pojivem. Tato technologie je vhodná pro zafixování kapalných odpadů zejména kalů, které mají potom lepší vlastnosti a menší objem než u cementace. Výsledný produkt bitumenace se může použít do směsi na stavbu silnic.

Vitřifikace

Technologický proces vitřifikace je metoda, při které je kontaminovaný a jinak nebezpečný odpad zataven za velmi vysokých teplot do skla. Do taveniny se přimíchávají skelné střepy a vytváří spolu spolehlivou matici. Vzniklý odpadní produkt snižuje svůj objem, je inertní a odolný proti vodě a můžeme ho používat např. ve stavebnictví. Nebo lze vitřifikovaný přidávat ke štěrku do cementových nebo bitumenových směsí. Cílem takového odpadu je snížit jeho vyluhovatelnost. [1]

1.2 Pojiva

Pojiva, která se používají pro proces solidifikace, jsou látky, které lze určitým způsobem smíchat s daným odpadem a vytvořit tak jeho pevnou a stálou formu. Taková pojiva se mohou rozdělit do dvou základních skupin a to na organická a anorganická. V některých případech lze tyto dvě možnosti kombinovat a využít tak jejich odlišné vlastnosti.

1.2.1 Organická pojiva

S tímto druhem pojiv se setkáme nejčastěji při S/S odpadů organických, radioaktivních nebo špatně termicky rozložitelných. Výhoda takto vzniklého odpadu je jeho vysoká biologická odolnost, nízký stupeň permeability, odolnost vůči vlivům pH a teploty, hydrolytická stabilita a dobré strukturní i mechanické vlastnosti. Do této skupiny pojiv lze zařadit epoxidové pryskyřice, bitumenové (asfaltové) živce, odpadní plasty, polyolefiny (polyethylen, polybutadien, polyester).

1.2.2 Anorganická pojiva

Základní dělení těchto pojiv je na hydraulická a nehydraulická. Obecné výhody těchto pojiv tkví především v jednoduchosti technologie, nízké ceně materiálu. K nevýhodám patří zejména vysoký obsah nečistot i celkový nárůst objemu odpadu.

Hydraulická pojiva

Mezi hydraulická pojiva patří látky na bázi cementu (struskový, rychlovazný, portlandský, struskoportlandský), hydraulické vápno. Důležitým prvkem je voda, se kterou pojiva přichází do kontaktu a následně tvrdnou a to jak na vzduchu, tak i pod vodou. Výsledkem je tuhý produkt (matrice). Při procesu tuhnutí směsi dochází ke zmenšení měrného povrchu a zvyšuje se hodnota pH. Velice důležitý je W/C faktor, který určuje hmotnostní poměr vody a cementu.

Nehydraulická pojiva

Tento typ pojiv tuhne pouze na vzduchu (tzv. vzduchová pojiva). Nejčastěji používaná pojiva jsou bílý vápenný hydrát, bílé vápno, silikáty, geopolymery. Speciálním typem jsou puzzolanová pojiva, jejichž označení pochází od vulkanického tufu puzzuoli. Ve starém Římě byl používán na výrobu tzv. římského cementu. V dnešní době je nahrazován jinými typy pojiv s podobnými vlastnostmi, jako jsou např. popel ze spalovny nebezpečných odpadů, anebo popílek ze spalování práškového uhlí. Všechno to jsou látky, které obsahují vysoký obsah sklotvorného materiálu, který ale netuhne sám o sobě, ale pouze s přidáním dalších látek (cement, sádra).

Nejčastěji používanou kombinací organických a anorganických pojiv je polyuretan s cementem, křemelina s cementem a polystyrenem, polymerní gely s křemičitany. [1], [2]

1.3 Výhody a nevýhody stabilizace/solidifikace

Jako každá mince má dvě strany, tak i tato technologie má samozřejmě své výhody i nevýhody.

Výhody solidifikačních technologií:

Proces solidifikace je jedna z možností jak upravit nebo zneškodnit nebezpečný odpad. Díky tomu získáme výhodný produkt, který má lepší mechanické vlastnosti zajišťující bezpečný převoz, lepší mechanickou únosnost a manipulaci s odpady na skládce, zamezení šíření kontaminantů do životního prostředí, zvýšení bezpečnosti upraveného solidifikovaného odpadu oproti odpadu neupravenému, snížení množství odpadu ukládaných na skládky a využití jako konstrukčního materiálu v případě některých technologií.

Nevýhody solidifikačních technologií:

Mezi hlavní nevýhody patří velká finanční náročnost a náklady spojené s výstavbou nových míst na uložení odpadu, neexistence univerzální metody použitelné pro všechny odpady, což vede k nutnosti hledat optimální postup S/S pro každý odpad zvlášť, aby nedocházelo k ovlivnění procesu tuhnutí a tvrdnutí solidifikátu.

Další nevýhoda je pak zejména menší stabilita solidifikátů organických látek za použití cementace a ovlivnění procesu tvrdnutí a tuhnutí maltovinových pojiv a fakt, že takto upravený solidifikovaný odpad je nakonec ve většině případů uložen na skládku odpadů. Mezi další výrazný problém patří i nejistota z dlouhodobého chování vytvořeného solidifikátu a také z jeho stability. Nelze totiž s přesností určit, jak se takový odpad bude chovat po desítkách až stovkách let uložených na skládce. [1], [2]

2 SOLODIFIKACE ODPADŮ OBSAHUJÍCÍ TĚŽKÉ KOVY

Při procesu S/S odpadů obsahujících těžké kovy používáme různé druhy a typy pojiv.

Jsou to pojiva *hydraulická* (po smíchání samovolně tuhnou na vzduchu i pod vodou), příkladem je S/S granulované strusky s obsahem zinku, kadmia a olova.

Nehydraulická pojiva (tuhnou pouze na vzduchu), příkladem je S/S odpadu s obsahem olova, sádrou a vápnem, *puzzolánová* pojiva (samovolně tuhnou výjimečně), používají se např. při S/S obsahující olovo.

Ostatní pojiva (jsou předmětem výzkumu), S/S odpadního kalu obsahující zinek měď a olovo portlandským cementem s přidavkem tzv. PFA popílku (pulverized fuel ash). Další ostatní pojiva jsou např. různé druhy cementu, popel z fluidního spalování uhlí, lignitový popel, asfalt, bagasa (produkt z cukrové třtiny), který se používá, jako přídavek do cementu a tím stabilizuje koncentrace olova.

Aplikovatelnost metod S/S je jedním z možných řešení pro nakládání s odpady, které obsahují těžké kovy. Cílem těchto úprav odpadů je především dosáhnout stavu s trvale sníženou vyluhovatelností. [1], [4], [5]

2.1 Olovo

Je to jeden z nejrozšířenějších a nejdéle známých těžkých kovů vyskytující se ve vodě, půdě i v atmosférických komponentách biosféry. Je to prvek, který se nachází v periodické soustavě pod číslem 82. Jedná se o lesklý, měkký, stříbrošedý toxický kov, který má schopnost odolávat korozi a špatně vede elektrický proud. Je také velmi kujný a tažný. Taje při teplotě 327,4 °C a má velkou hustotu (11,34 kg.m⁻³).

V přírodě se vyskytuje ve formě minerálních rud, jako jsou galenit (PbS), cerusit (PbCO₃), anglesit (PbSO₄). Nebo je zastoupen v půdě a to ve třech formách: Pb⁰, Pb²⁺, Pb⁴⁺ právě ve formě síranů nebo karbonátů. Přírodním zdrojem olova je i vulkanická činnost nebo zvětrávání hornin. Z hlediska obsahu olova jsou přírodní rudy a minerály oproti antropogenním zdrojům až stokrát nižší.

Mezi hlavní antropogenní zdroje patří spalování fosilních paliv, výroba železa, oceli a metalurgie neželezných kovů, spalování pohonných hmot.

Průmyslově se olovo využívá nejvíce v oblastech výroby elektrických akumulátorů, pro výrobu střeliv, olovnatých skel, baterií, barviv, slitin kovů, při pájení pájkou, pro pokrytí vnitřních stěn ocelových nádrží atd. Dříve bylo olovo používáno jako antidetonační směs do benzínu (tetraethylolovo), což je dnes kvůli své vysoké kontaminaci zakázáno.

2.1.1 Vstup do životního prostředí

Olovo se jako zdroj emisí do ovzduší dostává přirozenou přírodní cestou a to ve formě prachu, kouře, aerosolu nebo lesního požáru. Mnohem intenzivnější je uvolňování olova do ovzduší díky antropogenní činnosti ze spalovacích procesů (spalování olovnatého benzínu a odpadu).

Ve vodách jsou emisním zdrojem olova hlavně odpadní vody z metalurgie a zpracování rud, korodující olovené části vodovodního potrubí, průsaky ze špatně zabezpečených skládek.

Vstup olova do půd je především díky zpracování olovené rudy, emisím z hutních závodů, uvolňování z čistírenských kalů, průmyslovým využitím kompostů nebo atmosférickou depozicí.

2.1.2 Dopady na životní prostředí

V atmosféře olovo dokáže setrvat přibližně 10 dní. Ve formě aerosolových částic může být inhalováno nebo smyto deštěm do vody, půdy nebo vegetace. Koncentrace olova v povrchových a podpovrchových vodách je zanedbatelná ale i přes to je velmi toxické pro ryby a zooplankton.

Půda je kontaminována olovem z primárních zdrojů emisí z ovzduší. Kumuluje se v povrchové vrstvě půdy 2-5 cm. Hluběji se může dostat orbou nebo překročením pufrací schopnosti půd.

Olovo je díky svým akumulačním schopnostem, tzv. bioakumulací, značně nežádoucí a může být zdrojem expozice pro zvířata nebo rostliny, kde se následnou kontaminací surovin (z obalových materiálů) dostane až do potravin a může tak ohrozit zdraví člověka.

2.1.3 Dopady na lidské zdraví

Olovo je pravděpodobný lidský karcinogen plic a ledvin a také teratogen, což je nedostatečně prokázáno. Jeho páry a rozpustné sloučeniny jsou jedovaté. Do lidského organismu vstupuje olovo především potravou nebo respirační cestou (dýcháním). U dospělých osob se sloučeniny olova vstřebávají přes trávicí trakt asi z 10 až 20 %, u dětí je to 50 % a u těhotných žen až 70 % díky vyšší citlivosti organismu.

Nejdůležitějším místem ukládání olova v těle je kostra. U dospělých lidí je to 90 % sloučenin olova, které se nachází v kostech, u dětí jen asi 60 %. Setrvání olova v kostech se počítá řádově v desítkách let. Další důležitá místa ukládání olova jsou červené krvinky (erytrocyty), kde je biologický poločas rozpadu asi 20-36 dní. I malé množství sloučenin olova mohou vyvolat chronickou reakci a poškodit nervový systém, ledviny, játra, svalstvo nebo krevní oběh a cévy. Při velkých expozicích dochází k poškození centrální nervové soustavy (mozku), křečím nebo až ke smrti. Příznaky otravy jsou bolesti břicha, bolesti hlavy, anémie, svalová slabost, křeče, halucinace. Lidský organismus vylučuje olovo z těla především močí a stolicí. [6], [7]

2.2 Nepříznivé účinky kontaminantů ovlivňující S/S

Mezi faktory, které nepříznivě ovlivňují proces S/S, patří především chemické látky obsažené v odpadu. Další způsoby, které mají nepříznivé účinky, jsou např. obsah vody, teplota, doba tuhnutí, poměr odpadu a použitého pojiva.

- Takové účinky mají vliv na:
 - snížení mechanické pevnosti konečného produktu odpadu
 - snížení stability matrice produktu a tím zvýšení jeho vyluhovatelnost,
 - zabudování odpadu do pojiva,
 - zpomalení procesu tuhnutí při cementaci. [8]

- Chemické látky, které mají schopnost nepříznivě působit na proces S/S jsou např.:
 - těžké kovy (Zn, Hg, Cd, Pb, As, Cr),
 - oxidační činidla (HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$),
 - tuky a oleje, fenoly, VOC,
 - alifatické a aromatické uhlovodíky
 - nepolární organické látky aj. [8]

2.2.1 Hodnocení vlastností produktů vzniklých solidifikací

Hodnocení a účinnost procesu S/S se provádí různými analytickými metodami, které pomáhají lépe vzniklý odpadní produkt charakterizovat a popsat ho po stránce jak fyzikální tak chemické, biologické nebo instrumentální. U takového odpadu můžeme lépe předpovídat jeho chování a působení při následném ukládání na skládku nebo při jiném využití.

Fyzikální metody

Z hlediska mechanického namáhání je důležitý fyzikální test pevnosti solidifikátu. Obecně lze usoudit, že větší pevnost produktu zajišťuje lepší ochranné bariéry proti úniku kontaminantů do prostředí. Další je test trvanlivosti, který hodnotí materiálovou schopnost odolat vnějším klimatickým vlivům jako je tání, tuhnutí, mráz, horka, vlhnutí, vysychání aj. Když produkt odolává bez ztráty hmotnosti a výrazného poškození, svědčí to o jeho fyzikální stabilitě. Jedna z více testovaných vlastností u solidifikátů je propustnost vody, která by měla být co nejmenší.

Chemické metody

Nezbytně důležité jsou testy založené na extrakčních procesech, známé jako vyluhovací testy. Tato zkouška je součástí analytických metod a určuje do jaké míry je odpad schopen uvolňovat kontaminované látky do prostředí. Po zvoleném časovém intervalu se produkt nechá „vyluhovat“ v loužicím médiu a stanoví se obsah uvolněných kontaminantů. [9]

Jako loužicí médium se používá destilovaná voda nebo vodné roztoky kyselin. Vyluhovací testy můžeme rozdělit do 4 základních skupin: jednorázové, statické, dynamické, modifikované.

U jednorázového testu jsou vzorky vystaveny jednomu extrakčnímu cyklu. Různá je jen doba trvání a použité loužicí médium. Jako médium se kromě deionizované vody používají i vodné roztoky kyseliny dusičné, sírové nebo octové, které simulují působení kyselých dešťů, či anaerobní biodegradaci na skládce. Po skončení testu se výluh přefiltruje a stanovují se různé ukazatelé. Stanovení je řízeno podle vyhlášky 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky. Mezi nejběžnější ukazatele patří například koncentrace rozpuštěných látek, koncentrace toxických látek, rizikových prvků, hodnoty pH aj. Tyto testy by se měly kombinovat s dalšími.

Při statistických testech je vzorek odpadu ponořen do loužicího média na několik měsíců. Potřebný vzorek na analýzu se odebírá několikrát do roka v určitých intervalech. Aplikovatelnost testu je v případech přímého styku odpadu např. s podzemní vodou, kde je za cíl stanovit odolnost materiálu.

Dynamické vyluhovací testy jsou jakési simulátory podmínek na skládce, kdy je odpad (solidifikát) trvale omýván stékající vodou. Jelikož se roztoky s loužicím médiem mění v určitých časových intervalech, vzniká vysoký koncentrační gradient.

Příkladem modifikovaného vyluhovacího testu jsou sekvenční chemické extrakce, které jsou určeny pro odhad tlumivé kapacity. [2], [9]

Instrumentální metody

Instrumentální testovací metody slouží k identifikaci atomů, funkčních skupin a vnitřních struktur solidifikovaných odpadů. Využívá se při tom metod nukleární magnetické rezonance (NMR), rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), transmisní elektronová mikroskopie (TEM), rastrovací transmisní elektronová mikroskopie (STEM).

Pomocí biologických testů je možné sledovat a posoudit míru toxicity pojiva, popřípadě biodegradabilitu vzniklého odpadu.

Testy vyluhovatelnosti pro nebezpečné odpady v České republice jsou dány vyhláškou MŽP č.338/97 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady. [2], [9]

2.3 Vyluhovací testy

O vyluhovacích testech bylo krátce pojednáno v předchozí kapitole. Slouží nám především k posouzení a měření uvolněných látek ze solidifikátu, které mohou způsobit kontaminaci a negativně tak působit na životní prostředí. Při úpravě vzorku a následné přípravě vodného výluhu se postupuje například podle ČSN EN 12457-4 (83 8005). Obecně lze říci, že v současnosti mohou být testy vyluhovatelnosti využity pro porovnání účinnosti různých procesů stabilizace/solidifikace, ale nemohou být využity pro určení dlouhodobé vyluhovatelnosti odpadů. [10]. [11]

2.4 Vyluhovací testy používané v ČR

Podle právní legislativy se vyluhovací testy se České republiky provádějí podle normy ČSN EN 12 457/1-4. Podle této normy se jako vyluhovací médium používá destilovaná voda, která je v poměru se solidifikovaným odpadem L/S = 10/1. Vyhláška dále upravuje a stanovuje testy pro solidifikované odpady. [11], [12]

2.5 Standardní vyluhovací testy

Mezi základní standardní testy loužitelnosti jsou testy v kolonách testy sériové – vytřepávání. V současné době se v laboratořích používají různé varianty a kombinace testů, protože jsou různé druhy odpadů a zkoumaných látek.

Můžeme rozlišit tři základní typy standardních testů:

- statické testy, včetně jednotlivých technik extrakce (např. EP-tox, TCLP a DIN 38.414, jednorázové testy rovnováhy);
- dynamické testy, včetně testů v kolonách a několikanásobných extrakčních technik nebo kaskádových testů (např. holandský standard NEN 7341);
- testy vyluhovatelnosti v nádobách (např. ANS 16.1, holandský standardní test NEN 7345). [13]

Tabulka č. 1 Základní charakteristiky testů vyluhovatelnosti [13]

Testy vyluhovatelnosti			
	Statické testy	Dynamické testy	Testy vyluhovatelnosti v nádobách
odpadový materiál	zrnitý/monolitický	zrnitý	monolitický
hmotnostní poměr kapalina/tuhá látka	relativně vysoký (10-100)	zpočátku relativně nízký (přibl. 0.1)	relativně vysoký (≥ 5)
trvání	několik hodin až dní	několik dní až týdnů	několik dní až týdnů
druh vzorku	půdní, drcený vzorek	většinou bez úpravy vzorku	monolitický vzorek

2.6 Extrakční vyluhovací testy a testy známé v zahraničí

Extrakční (nebo jednorázové ekstrakční) testy patří k testům loužitelnosti, které obecně zahrnují protřepávání rozmělněné nebo jemně rozmělněné formy odpadu v loužicím médiu. Tyto testy mohou zahrnovat jednonásobné nebo několikanásobné extrakce. Vyluhovací testy používané v zahraničí jsou velice podobné jako v ČR. Mohou se ale lišit poměrem kapalné a pevné fáze odpadu a často také vyluhovacím médiem. Loužicí médium může být neutrální (destilovaná voda), nebo kyselé (roztok obsahující kyseliny: sírová, dusičná, octová). [13]

Metody vyluhovacích testů známé ve světě jsou:

- TCLP – Toxicity characteristic leaching procedure
- SPLP – Synthetic precipitation leaching procedure
- EP – Extractiton procedure
- DLT – Dynamic Leach Test
- TVA – Eluat test
- Cal WET – California Waste Extraction Test
- EP TOX – Extraction Procedure Toxicity Test

- MEP – Multiple Extraction Procedure
- pH Dependence leaching test
- LEA – Column leaching test [13], [15]

Příklad dalších testů:

- Acid Neutralization Capacity (ANC)
- Sequential Extraction Test (SET)
- Sequential Chemical Extraction (SCE)
- Monofiled Waste Extraction Procedure (MWEP)
- Equalibrium Leach Test (ELP)
- Materials Characterizaation Center Static Leach Test (MCC-1P)
- American Nuclear Society Leach Test (ANS-16.1) [4], [13], [14]

2.6.1 Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)

Test TCLP byl navržen tak, aby simuloval materiál, který je uložen na skládce po dobu několika let (s předpokladem kyselých podmínek, které se nacházejí na většině skládek). Tuto metodu vyvinula agentura EPA v USA. Metoda stanovuje pohyblivost znečišťujících látek (organických i anorganických) v tuhém komunálním odpadu. Kromě toho tento test vyhodnocuje míru vyluhovatelnosti těžkých kovů, pesticidů nebo těžkých organických látek. Jako loužicí médium se používá kyselina octová, která je ve dvojí formě v závislosti na alkalitě odpadního materiálu. U velmi alkalických odpadů se používá roztok kyseliny octové, jiné odpady se vyluhují v pufrovém roztoku kyseliny octové a NaOH. Poměr kapalné a pevné fáze je $L/S = 20 \text{ l / kg}$. Doba loužení je 18 ± 2 hodiny. Výsledné pH je přibližně 5, ale u silně alkalických odpadů může dosahovat hodnoty 5-12. Díky tomu mohou být výsledné zkoušky rozdílné.

2.6.2 Synthetic precipitation leaching procedure (SPLP)

Test SPLP byl navržen tak, aby simuloval podmínky pro materiál nebo odpad, který je uložen in situ (uvnitř nebo na povrchu skládky). Takové místo, které je vystavováno dešti (s předpokladem, že dešťové srážky jsou mírně kyselé), pak určuje pohyb analytů přítomných výluhů, který by materiál produkoval. Vzhledem k tomu, že syntetický srážecí proces vyluhování simuluje skutečné srážky prostředí a potenciál vyplavování kontaminantu v půdě, nabízí přímou metodu pro posouzení chemické mobility v prostředí. Metoda také

stanovuje pohyblivost organických i anorganických analytů v půdě, vodě či odpadu. Jako vyluhovací médium se používá vodný roztok kyseliny dusičné a sírové. Výsledky SPLP se využívají k vypracování kritérií pro sanaci půdy specifických pro danou lokalitu, která bude chránit podzemní vody. SPLP je velice podobná metodě TCLP. [4], [13], [14]

2.6.3 Extraction procedure (EP)

Jako metodu TCLP tak i tuto metodu vyvinula americká agentura EPA. Jedná se o standardní vyluhovací test, který extrahuje granulovaný odpad po dobu jednoho dne. Poměr kapalně a tuhé fáze složky je v tomto případě $L/S = 20$ l/kg. Kvůli udržení konstantní hodnoty pH 5 se přidává kyselina octová a voda. V dnešní době už je ale metoda nahrazena metodou TCLP. [15]

2.6.4 Dynamic Leach Test (DLT)

Dynamic Leach test byl vyvinut jako dynamická zkouška loužení, která byla použita k vyhodnocení vyluhování toxických látek pro elektronický odpad v životním prostředí. Byly testovány hlavní komponenty v osobních počítačích (PC), včetně základních desek, pevných disků, disketových jednotek a kompaktních disků. Testy trvaly 2 roky pro základní desky a 1,5 roku pro diskové jednotky. Extrakční kapaliny pro standardní metodu vylučování charakteristických vlastností toxicity (TCLP) a pro loužení syntetického srážení (SPLP) byly použity jako DLT loužící roztoky. V DLT výluzích bylo analyzováno celkem 18 prvků včetně Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, Ni, Pd, Pb, Sb, Se, Sn a Zn. Pouze Al, Cu, Fe, Ni, Pb a Zn se běžně vyskytují ve výluzích DLT PC komponentů. Jejich hladiny loužení byly mnohem vyšší v extrakční kapalině TCLP než v extrakční kapalině SPLP. Bylo zjištěno, že toxický těžký kov Pb se kontinuálně vylučuje ze složek během celého zkušebního období. Kumulativní množství Pb vyloučené ze základních desek v extrakční kapalině TCLP dosáhlo 2,0 g na základní desce během dvouletého zkušebního období a v extrakční kapalině SPLP bylo o 75-90 % méně. Rychlost vyplavování nebo hladiny Pb byla do značné míry ovlivněna obsahem pozinkované oceli v PC komponentách. Čím vyšší byl obsah oceli, tím nižší by byla míra leptání Pb. Zjištění naznačují, že zastaralé počítače, které jsou likvidovány na skládkách nebo vyřazeny z prostředí, nepřetržitě uvolňují Pb po léta, když se podrobí výluhu skládky nebo dešťům. [16], [27]

2.6.5 Eluattest (TVA)

Jedná se o vsázkový vyluhovací test používaný především ve Švýcarsku. Jde o standardní metodu dvou po sobě jdoucích extrakcí, ve kterých je poměr kapalné a pevné fáze složek $L/S = 10$ l/kg s destilovanou vodou. Doba každé extrakce trvá 24 hodin. Testovaný odpad je při extrakci neustále ze spodu nádoby probubláván CO_2 a to vede k ustálení hodnoty pH v rozmezí 5-6. Neexistují žádné požadavky na velikost částic zkoumaného odpadu. Test se používá hlavně pro granulované a monolitické odpady. Tato metoda, je určena k dlouhodobému vyhodnocení vyluhování dostupných testů. [15]

2.6.6 California Waste Extraction test (Cal WET)

Metoda stanovení, zda je pevný monolitický odpad nebezpečný. WET metoda se používá v Kalifornii jako obdoba metody TCLP. Jako vyluhovací médium se používá pufrový roztok kyseliny citrónové s přídavkem NaOH, aby hodnota pH byla $5,0 \pm 0,1$. Poměr kapalné a pevné fáze odpadu je $L/S = 1:10$, což znamená 1 litr této tekutiny a 100 g vzorku. Vše se potom po dobu 48 hodin nechá vyluhovat na třepačce. Výjimkou je opačný poměr $L/S = 10:1$, kdy je čas luhování stejný jako u metody TCLP. [13], [15], [19]

2.6.7 Extraction Procedure Toxicity Test (EP TOX)

Je to jakýsi předchůdce metody TCLP. Tato metoda vyžaduje udržení pH směsi na hodnotě 5. Podmínkou pro takové konstantní udržení pH je neustálé přidávání kyseliny octové. Extrakce trvá 24 hodin a potom je výluh doplněn destilovanou vodou na určité množství. Výluh se zfiltruje a okyslí stejným způsobem jako u metody TCLP. [13], [15], [20]

2.6.8 Multiple Extraction Procedure (MEP)

I tato metoda byla vyvinuta americkou agenturou EPA. Jedná se o odhalování potenciálně dlouhodobé vyluhovatelnosti kontaminantů z pevných tuhých odpadů. Při tomto testu se využívá počáteční výluh kyseliny octové jako u metody EPTOX a extrakce při simulaci kyselým deštěm jako u SPLP výluhu. Výjimkou je hodnota pH, která se pohybuje $3 \pm 0,2$. Hmotnost každého odpadu, který se testuje, je 60 g a každá extrakční fáze trvá 24 hodin.

Po každé filtraci je do další vyluhovací nádoby přidán další vzorek. Poměr zastoupení kapalné a pevné látky je $L/S = 20:1$. [18]

2.6.9 pH Dependence leaching test

Vyluhovací test v závislosti na pH je test, který se skládá z paralelních extrakcí materiálu. Poměr kapalné a tuhé fáze je v tomto případě $L/S = 10$ l/kg. Extrakční doba výluhu je určena na 48 hodin a používá se v sériích (řadách, cyklu) podle přednastavených pH hodnot. Hodnota pH je jedním z hlavních vyluhovacích kontrolních parametrů. Tyto informace mohou být použity pro geochemické modelování, pro vyhodnocení vysoké citlivosti pH např. (příkré/strmé koncentrace – pH), a pro poskytování informací o citlivosti loužení při vnějších změnách pH (přirozených nebo způsobených speciální úpravou). Kromě toho, tento test umožňuje měřit neutralizační kapacitu kyseliny/báze. Tento test tvoří základ pro srovnávání mezinárodních testů loužení. [17]

2.6.10 Column leaching test (LEA)

Sloupcový vyluhovací test. Při tomto testu je jako vyluhovací médium použita demineralizovaná voda. Zkušební materiál by měl mít velikost částic < 4 mm. Extrakce je prováděna v sedmi frakcích, které se shromažďují v rozmezí $L/S = 0,1-10$ l/kg. Celková doba trvání vyluhovacího testu je přibližně 21 dní. Tento proces je vhodný jak pro anorganické tak organické kontaminanty. [15], [17]

2.6.11 Test ve vyluhovací nádrži (Tank leach test)

Je to speciální vyluhovací test vhodný pro monolitické vzorky, které jsou podrobeny loužení v uzavřené nádobě. Vyhodnocení povrchové plochy souvisí s postupným uvolňováním látek. Vyluhovacím médiem je demineralizovaná voda, která je obnovována po 8 hodinách a 1, 2, 4, 9, 16, 36, 64 dnech. Výsledky jsou vyjádřeny v mg/m^2 . [17]

2.6.12 Kompaktní granulovaný vyluhovací test (Compacted granular leach test)

Tento test se podobá Tank leach testu, který je vhodný pro monolitické materiály. Podobný je i ve způsobu, jakým se provádí a jak jsou zpracovávána data. Metoda je určena pro zrnité (granulované) materiály, které se chovají jako monolit, např. jílové a písčité půdy. [17]

2.7 Faktory ovlivňující vyluhovací testy

Všechny existující vyluhovací testy jsou založeny na stejném základním principu a liší se pouze změnami nebo úpravami na konkrétní dané podmínky. Obecně můžeme takové testy rozdělit do skupin podle jejich hlavní charakteristik:

- Dynamické testy na vyluhování
 - Testy vyluhovací zkoušky v nádobách, lahvích či nádržích
 - Opakované až mnohonásobné dávky proudících testů
 - Specifické vyluhovací testy, které se zaměřují na chemické vlastnosti a parametry
 - Vyluhovací pH testy, které se statisticky vyhodnocují
 - Postupná chemická extrakce
 - Celkové nebo částečné vyluhovací testy rovnováhy
 - Jednotlivá dávka extrakce s kontrolou a bez kontroly pH
 - Jednoduchá extrakce tvořená komplexy z organických složek
 - Jednoduchá extrakce zaměřena na nízkých kapalných/pevných poměrech.
- [22]

2.7.1 Fyzikální faktory

- Pórovitost tuhé matrice
- Propustnost matrice
- Rychlost průtoku výluhu
- Teplota během testu
- Čas vyluhovacího testu
- Hydrogeologické podmínky
- Geometrický tvar materiálu
- Velikost částic povrchu vystavenému vyluhování
- Struktura matrice (homogenita, heterogenita).

2.7.2 Chemické faktory

- Redoxní stav materiálu
- Komplexnost anorganických a organických sloučenin
- Kinetická kontrola uvolnění
- Hodnota pH materiálu
- Předpokládaný potenciál vyluhovatelnosti prvků
- Biologické faktory ovlivňující pH, redoxní potenciál. [4] [15]

Výzkum v oblasti vyluhovatelnosti odpadů je zaměřen na problematiku dlouhodobého chování odpadů při skládkování, monolitické odpady a vliv pH na vyluhování.

Hodnocení vyluhovacího chování odpadů z hlediska faktoru času je umožněno využitím výsledků výluhových testů dle ČSN P CEN/TS 14405. Pro potřeby provádění zkoušek různých druhů odpadů podle této technické specifikace byla v CeHO vyvinuta výluhová kolona s měnitelnou výškou filtračního lože. Na výluhové koloně je možné monitorovat a simulovat změny dlouhodobé vyluhovatelnosti jednotlivých složek výluhů, např. kovů nebo organických látek z odpadů vzniklých při zpracování elektroodpadu.

Hodnocení vyluhovacího chování monolitických odpadů je nově umožněno využitím výsledků výluhových testů dle ČSN P CEN/TS 15862 až 15864. V této oblasti je výzkum zaměřen na stanovení kritérií pro hodnocení přijatelnosti monolitických odpadů na skládky ostatních a nebezpečných odpadů a na odhad jejich dlouhodobého chování při skládkování.

Testy vlivu pH na vyluhování dle CEN/TS 14429 a CEN/TS 14997 umožňují stanovit vyluhovatelnost jednotlivých kontaminujících látek z odpadů v celém rozsahu pH vyluhovací kapaliny (např. voda s přídavkem kyseliny nebo zásady). Výsledky jsou jedním z podkladů pro úplnou charakterizaci odpadů s cílem zajistit jejich bezpečné využití nebo recyklaci. [21], [26]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Pomůcky a přístroje

- Předvážky, Kern 440-22, Německo
- Analytické váhy, Scaltec SBC 32, Německo
- Kuchyňský robot, KitchenAid Artisan, 5KSM150, USA
- pH metr, Inolab pH 730P, Wissenschaftlich – Technische Werkstaten, Německo
- Vrtulové míchadlo, RZR 2020, výrobce Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Německo
- Konduktometr Microprocessor Conductivity Meter LF 3000
- Vibrační třepačka, RS 10 Basic IKA
- Laboratorní třepačka
- Atomový absorpční spektrometr GBC 933AA, GBC Scientific equipment PTY LTD, Austria

3.2 Použité chemikálie a materiály

- Kyselina dusičná p.a. (HNO₃), 65%; Merk – Německo
- Kyselina octová 99,8% p.a.
- Destilovaná voda
- Dusičnan olovnatý p.a. Pb(NO₃)₂
- Další použité chemikálie jsou v běžném vybavení chemicko-analytické laboratoře
- Portlandský struskový cement 25kg CEM II/B-S 32,5R EN 197-1
- Silniční asfalt Paramex 80, Paramo, a.s., Pardubice
- Písek

3.3 Nátěrové hmoty

- Lukofob – je to vodná emulze na bázi silikonu (polysiloxanu a alkylalkoxysilanu) a methylsilikonové pryskyřice, která slouží k hydrofobizaci porézních silikátových stavebních materiálů. Po aplikaci této nátěrové hmoty se vytvoří průhledný celistvý

povlak, který zabraňuje a omezuje nasákavost dešťové vody do povrchu, snižuje špinivost a vymývání rozpustných podílů. Díky takové vodoodpudivé impregnaci nedochází k působení kyselých dešťů a je zachována tepelná izolace zdících silikátových materiálů. Životnost hydrofobních úprav činí 5 až 10 let a lze ji opakovat. [23]

- Akrylátová barva – Je vodou ředitelná modrá barva ETERNAL, vhodná na dřevo, hliník, beton, ocel, pozinkovaný plech. Tato barva je voděodolná a vysoce odolná pro nátěry stavebních prvků. Nátěry jsou elastické a mají dlouhou životnost. [24]

3.4 Odpad

Odpad, se kterým jsem pracoval v experimentální části mé diplomové práce, je vzorek prachového odpadu z vyřazené munice s obsahem olova. Jedná se o velmi sypký prášek šedé barvy z výbuchové komory KVE-2, který je zachycen v textilním filtru. Výbuchová komora se dá definovat, jako poloautomatické diskontinuální technologické zařízení tvořené dvěma hydraulicky otvíranými polokoulemi s celkovým vnitřním objemem 1,9 m³. Tato komora, je dimenzována na výbuch 2 kg trhaviny, která vytváří maximálně 2 Nm³ plyných zplodin o počáteční teplotě 2000°C. Tyto zplodiny jsou však následně zchlazeny tělesem komory na výstupní teplotu 50°C. Tento odpad je podrobně popsán v diplomové práci „Zneškodnění odpadu s obsahem olova“ z roku 2008 pana Ing. Ondřeje Hrubého. [25]

3.5 Příprava monolitických těles S/S odpadu

3.5.1 Solidifikovaný odpad s obsahem olova receptura 1

Bylo vytvořeno 25 monolitických těles pomocí S/S procesu *cementace*.

Tabulka 2. Poměry přísad na přípravu S/S odpadu – receptura 1

Přísada	Obsah v suché směsi (%)	Navážka (g)
cement	25	250
odpad	75	750
voda		250

Prvním krokem přípravy monolitických těles bylo zvážení příslušného množství odpadu a cementu na předvážkách. Následně jsem odměřil definované množství destilované vody a poté se všechny připravené suroviny smíchaly do mísy, ve které došlo k homogenizaci směsi za pomoci kuchyňského robota. Doba míchání směsi byla 5-10 minut. Takto připravovaná směs se poté manuálně převedla do válcových plastových forem o výšce 70 mm a průměru 29 mm. Proces tvrdnutí směsi ve formách trval 28 dní. Hmotnost vytvořených těles se pohybovala od 20 g do 40 g.

3.5.2 Solidifikovaný odpad s obsahem olova receptura 2

Bylo vytvořeno 23 monolitických těles pomocí S/S procesu *cementace*.

Tabulka 3. Poměry přísad na přípravu S/S odpadu – receptura 2

Přísada	Obsah v suché směsi (%)	Navážka (g)
cement	40	403
odpad	60	603
voda		500

Postup přípravy těles je stejný jako v předchozí receptuře 3.5.1. Proces tvrdnutí trval 28 dní.

3.5.3 Solidifikovaný odpad s obsahem olova receptura 3

Bylo vytvořeno 15 monolitických těles pomocí S/S procesu *bitumenace*.

Tabulka 4. Poměry přísad na přípravu S/S odpadu – receptura 3

Přísada	Obsah v suché směsi (%)	Navážka (g)
asfalt	40	435,8
odpad	60	614,8

Při přípravě solidifikovaného odpadu vzniklého procesem bitumenace byl jako pojivo použit silniční asfalt Paramex 80, který byl smíchán s odpadem. Prvním krokem přípravy bylo zahřátí asfaltu do tekutého stavu. Následně byla odvážena na předvážkách potřebná hmot-

nost jak asfaltu, tak odpadu. Za stálého zahřívání na vařiči se v prostoru digestoře smíchaly obě přísady v plechovém kastrůlku dohromady. V průběhu bylo nutné směs neustále míchat, aby byla zcela homogenní. Po dokonalém smíchání se nalila do porcelánových kelímků, které byly vystlány alobalem, aby se po ztuhnutí daly tělesa lépe vyloupnout. Hmotnost takto vytvořených monolitických těles procesem bitumencae byla 40-60 g.

3.5.4 Monolitická tělesa bez nátěru

Část připravených monolitických těles, které jsou popsány v kapitole 3.4.1 a 3.4.2 nebyly ošetřeny žádným chemickým nátěrem. Tělesa tedy byla vyluhována bez chemického ošetření.

3.5.5 Monolitická tělesa s nátěrem

Další část z připravených monolitických těles byla jednotlivě potřena různými ochrannými nátěry. Tyto nátěry by měly plnit funkci tzv. sekundární bariéry. Tato bariéra by měla úplně, nebo alespoň částečně omezit nežádoucí a nebezpečné rozpouštěné látky ve výluhu.

Nátěr č. 1

Použitý nátěr číslo 1 je modrá akrylátová barva, která slouží na venkovní i vnitřní použití. Nátěr slouží pro materiály jako je ocel, beton, dřevo, nebo pozinkovaný plech. Tento nátěr se aplikoval dvěma vrstvami na jednotlivá monolitická tělesa 1. i 2. receptury.

Nátěr č. 2

Jako nátěr číslo 2 se použil vodnou emulzi na bázi silikonu z methylsilikonové pryskyřice. Tato emulze slouží k hydrofobizaci porézních silikátových stavebních materiálů. Její aplikací se omezuje nasákavost dešťové vody do povrchu, snižuje se špinivost a vymývání rozpustných podílů, nedochází k působení kyselých dešťů a je zachována tepelná izolace zdicích silikátových materiálů. Tento nátěr se aplikoval rovněž dvěma vrstvami emulze pro část monolitických těles vytvořených podle receptury 1 a 2.

Nátěr č. 3

Pro tento typ se použila kombinace těchto dvou uvedených nátěrů (nátěr 1. a 2.). Nátěr se skládal z první vrstvy modré akrylátové barvy a po uschnutí se aplikovala druhá vrstva Lukofobu neboli vodné emulzi methylsilikonové pryskyřice. Takto zvolený nátěr byl použit pro další část monolitických těles 1. i 2. receptury a to ve dvou vrstvách.

3.6 Použité metody vyluhování S/S odpadu

Vyluhovatelnost se stanovovala pomocí dvou metod:

- vsázkové vyluhování na laboratorní třepačce;
- kontinuální vyluhování pomocí sestrojené aparatury.

Před samotným vyluhovacím testem a po vyluhovacím testu byly skleněné nádoby, plastové trubky i písek vymývány 1 mol/l HNO_3 a poté důkladně propláchnuty destilovanou vodou.

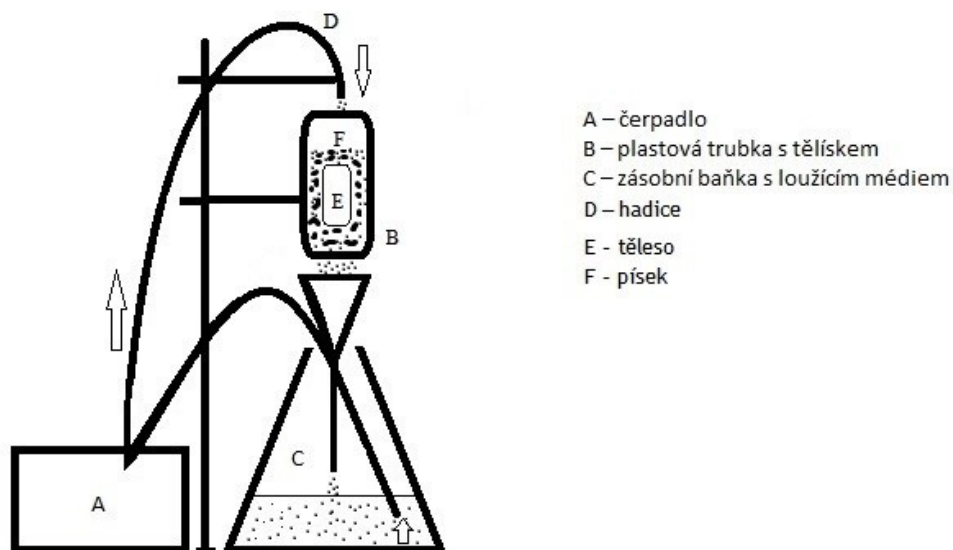
3.6.1 Vyluhovací test na třepačce

Solidifikované monolitické těleso obsahující zkoumaný odpad se zvažilo a v poměru $L/S = 10/1$ se převedlo do skleněné nádoby, kde bylo připraveno k loužení na laboratorní třepačce. Jako loužicí médium se používala destilovaná voda a kyselina octová o koncentraci (1 mol/l a 0,1 mol/l). Toto těleso se následně nechalo extrahovat po dobu 24 hodin \pm 30 minut rychlostí 150 kmitů/min. Po této době bylo těleso značně poškozené (rozdrcené), a proto bylo nutné vyluh přefiltrovat, aby se následně mohla stanovit koncentrace vylouženého olova.

3.6.2 Vyluhovací test na sestrojené aparatuře

Cílem tohoto testu, je simulovat podmínky jako na skládce, kde je odpad (solidifikát) občasne nebo trvale omýván stékající vodou. Pro tento speciální test byla sestavena aparatura (viz Obr. 1). Vytvořená monolitická tělesa byla před každým vložením do aparatury zvažena a vyluhovací kapalina byla rovněž v poměru $L/S = 10/1$. Opět se jako loužicí médium používala destilovaná voda a kyselina octová o koncentraci (1 mol/l a 0,1 mol/l). V prvním testování byla tělesa nejprve ponechána volně v předem přichystané plastové trubce. Ve všech ostatních pokusech byla tělesa zahrabaná do písku.

3.6.3 Sestavení testovací aparatury



Obrázek 1. Schéma testovací aparatury

Sestrojená testovací aparatura byla navržena tak, aby dokázala simulovat nehostinné podmínky na skládce odpadů. Na skládce nejsou odpady vystaveny trvalému působení stojaté vody, ale spíše dochází k interakci s vodou, která postupně prosakuje tělesem skládky ze shora dolů. Odpady, které se na skládku dostanou, jsou co nejvíce zaskládány, stlačeny a utěsněny, aby se zmenšil jejich objem. Tím více ale na sebe působí, pokud dojde k jejich rozrušení nebo namáčení. Účelem navržené aparatury bylo více se přiblížit k těmto reálným podmínkám vyluhování odpadu na skládce.

Tato aparatura, která slouží především k laboratorním účelům, se skládá: z čerpadla, skleněné zásobní baňky s loužicím médiem, z oválné duté trubky, která má proděravěné dno, a ve které je uloženo monolitické těleso zahrabané do písku. A to vše je spojeno pryžovými hadicemi, ve kterých cirkuluje po určitý čas loužicí médium.

3.7 Stanovení koncentrace olova pomocí atomové absorpční spektrometrie

Stanovení olova bylo prováděno pomocí plamenové atomové absorpční spektrometrie (AAS). Při každém měření byla prováděna kalibrace pomocí standardů, které byly připraveny smícháním 0,7 ml HNO_3 s potřebným množstvím roztoku dusičnanu olovnatého o koncentraci 1g/l. Koncentrace olova ve standardech byly následující 0,2; 0,5; 1; 2; 5 mg/l.

3.8 Měření pH

Při stanovení pH ve vodných výluzích byl použit pH metr (viz 3.1). Kalibrace pH metru byla provedena pomocí pufrů 7 a 10. Při měření mohly být hodnoty ovlivněny tvorbou oxidu uhličitého, který vznikal při míchání a styku výluhu se vzduchem.

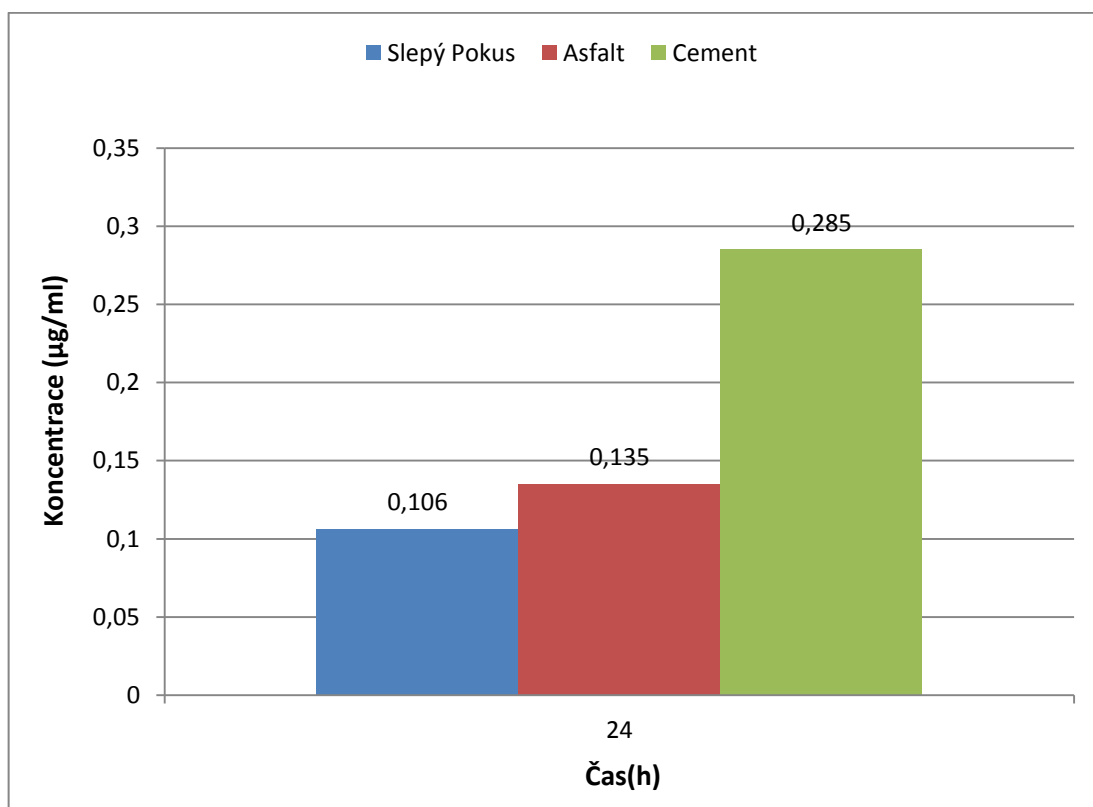
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem diplomové práce je testovat postupy a způsoby vyluhování solidifikovaného odpadu obsahující olovo. Úkolem bylo především otestovat způsob solidifikace a postupy vyluhování na vytvořené aparatuře, která simulovala podmínky na skládce odpadů.

4.1 Vyluhovací testy

4.1.1 Vyluhovací test na aparatuře destilovanou vodou – bitumenace, cementace

Tento test byl spuštěn jako pozorovací, porovnávací a testovací zkouška aparatury. Při tomto testu byl solidifikovaný odpad loužen destilovanou vodou a nebyl zasypán pískem. Testovala se monolitická cementová tělesa 1. receptury a tělesa vzniklá bitumenací po dobu 1 dne. Na obr. 2 jsou naměřené koncentrace olova u obou těles porovnány se slepým pokusem.



Obrázek 2 Porovnání koncentrací vylouženého olova při solidifikaci cementací a bitumenací

Tabulka 5. Testovaná solidifikovaná tělesa po dobu 1 dne

Název vzorku	Koncentrace (mg/l)	Čas (h)
slepý pokus	0,106	24
asfalt	0,135	24
cement	0,285	24

Tabulka 6. Hmotnost těles a stanovení pH i vodivosti

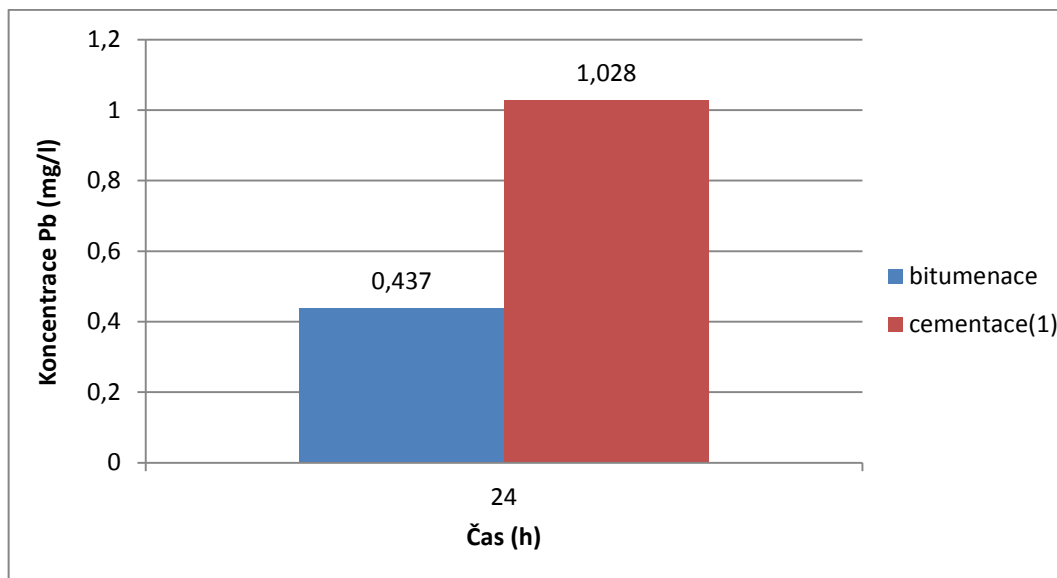
		Po 24 h		Po 48 h	
Název vzorku	Hmotnost (g)	pH	Vodivost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	Vodivost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
slepý pokus		7,04	1,54	7,1	2,97
asfalt	36,29	6,7	5,2	6,74	5,8
cement	53,03	9,73	617	9,75	433
destilovaná voda		6,98	2,82	7,05	1,54

4.1.2 Vyluhovací test na třepače destilovanou vodou – bitumenace, cementace

V tomto testu byla vyluhována dvě různá monolitická tělesa. Jako loužicí médium byla použita destilovaná voda. Na třepače byl zkoumán solidifikovaný odpad vzniklý bitumenací a cementací (1. receptura).

Tabulka 7. Přehled hmotností a koncentrací těles vyluhovaných na třepače

Název vzorku	Koncentrace Pb (mg/l)	Čas (h)	Hmotnost (g)
slepý pokus	0,0	24	
bitumenace	0,437	24	50
cementace (1)	1,028	24	37,24



Obrázek 3 Porovnání koncentrací vylouženého olova při solidifikaci cementací a bitumenací na třepačce.

Na obr. 3 jsou vidět koncentrace vylouženého olova za 24 hodin. Hodnota koncentrace Pb na třepačce u cementace je 1,028 mg/l. U bitumenace je hodnota 0,437 mg/l. Z čehož jasně vyplývá, že při tomto pokusu jsou tělesa vzniklá procesem cementace méně odolná, oproti tělesům bitumenovaným. Cementové těleso bylo zcela rozdrčeno na rozdíl od asfaltového tělesa, které zůstalo celistvé, nerozrušené, a i proto jsou hodnoty koncentrace vylouženého olova skoro dvojnásobné. Poměr L/S = 10/1.

Tabulka 8 Přehled hmotnosti a objemu vody pro poměr L/S

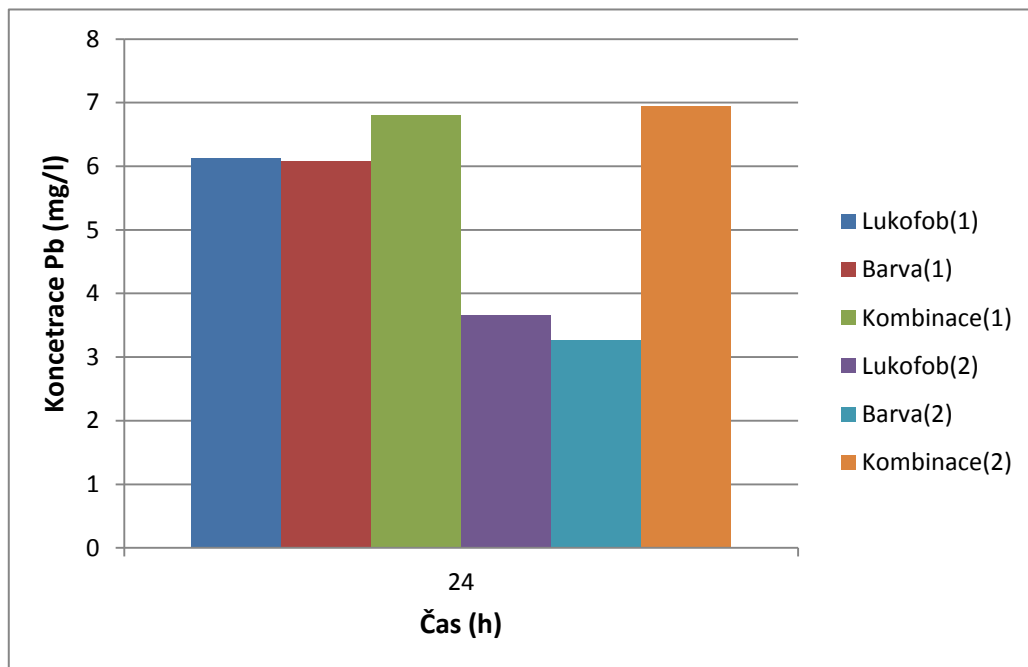
Metoda S/S	Hmotnost (g)	Objem vody (ml)
bitumenace	50	500
cementace	37,24	372

Tabulka 9 Naměřené hodnoty pH a vodivosti z vodných výluhů

Výluhy	pH	Vodivost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
slepý pokus (dest.voda)	8,3	32,7
asfalt	7,6	47,1
cement	11,3	3,95(mS/cm)

4.1.3 Vyluhovací test na třepačce 0,1mol/l CH₃COOH – cementace

Při tomto vyluhovacím testu na laboratorní třepačce byla loužena tělesa vzniklá procesem cementace. Naměřené hodnoty koncentrací jsou na obr. 4.



Obrázek 4 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – cementová tělesa (1. a 2. receptura) opatřená ochranným nátěrem

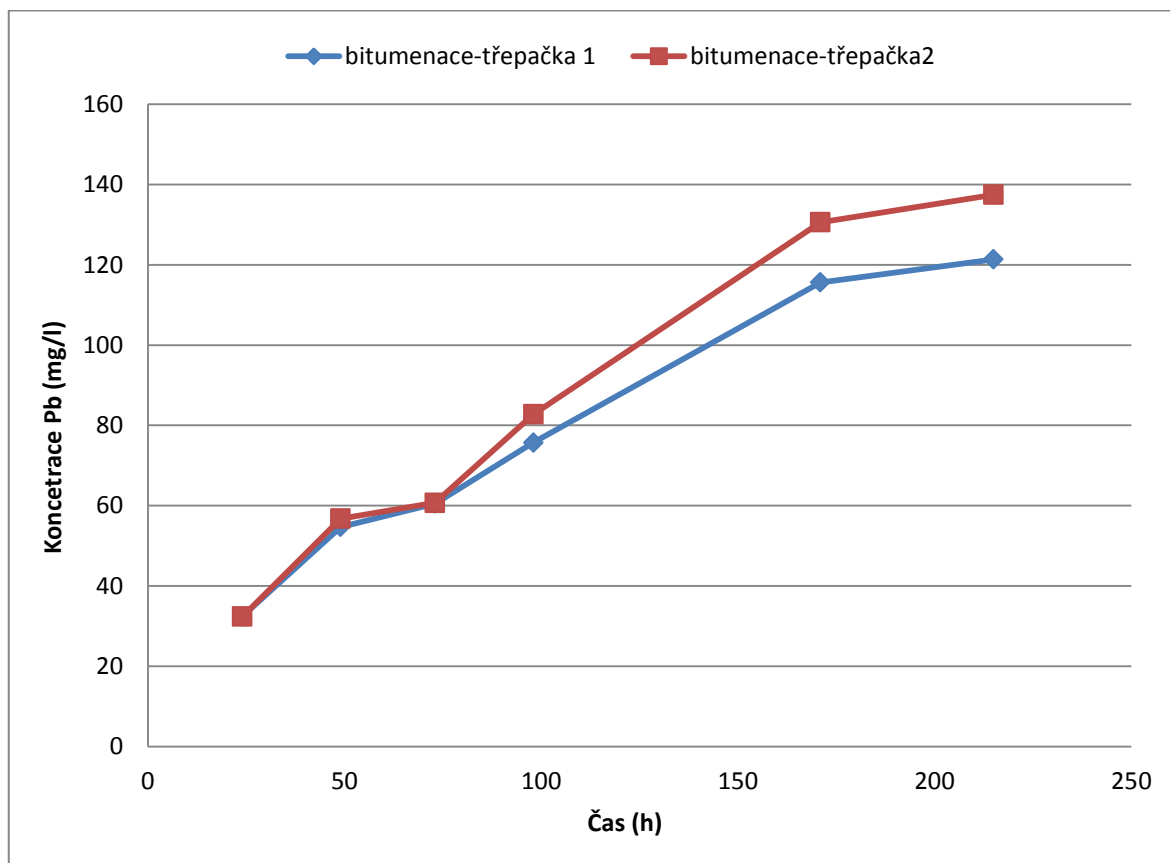
Srovnání cementových monolitických těles 1. a 2. receptury, která jsou opatřená ochranným nátěrem. Test probíhal 24 hodin a jako loužicí médium byla použita 0,1mol/l kyselina octová. Z grafu je patrné, že při tomto pokusu je největší vyloužená koncentrace Pb u těles opatřených kombinací nátěru barvy a methylsilikonové pryskyřice. Hodnota dosahuje necelých 7 mg/l.

Tabulka 10 Přehled hmotností a koncentrace olova cementových těles před a po impregnaci ochranným nátěrem

	Hmotnost před nátěrem (g)	Hmotnost po nátěru (g)	Koncentrace (mg/l)
Receptura 1			
Lukofob	31,58	32,8	6,133
Barva	39,86	41,5	6,068
Kombinace	35,65	37,5	6,799
Receptura 2			
Lukofob	19,32	20,79	3,661
Barva	22,88	24,46	3,258
Kombinace	24,49	26,12	6,936

4.1.4 Vyluhovací test na třepačce 0,1mol/l CH₃COOH – bitumenace

Tento test, který probíhal na třepačce, srovnává dvě asfaltová tělesa vzniklá procesem bitumenace. Průběh naměřených koncentrací olova je znázorněn na obr. 5.



Obrázek 5 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – bitumenace

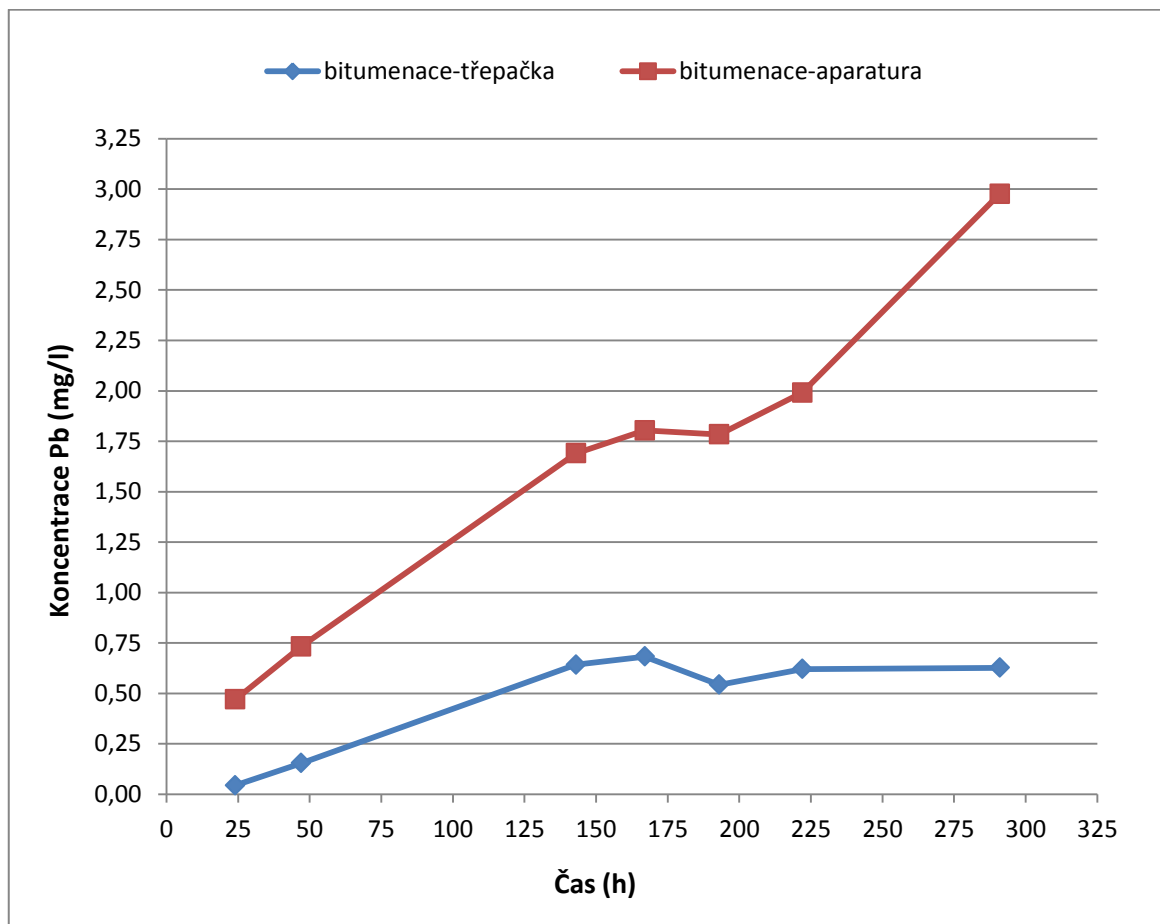
Tato monolitická tělesa vykazovala rozdílnou hmotnost. Jako loužicí médium byla použita 0,1mol/l kyselina octová (CH₃COOH) a doba loužení byla 215 h. Koncentrace olova ve výluhu měla neustále rostoucí tendenci. Nejvyšší naměřena hodnota olova byla 115 mg/l.

Tabulka 11 Přehled hmotnosti asfaltových těles

Metoda S/S – proces bitumenace	Hmotnost (g)
Bitumenace 1	49,86
Bitumenace 2	59,28

4.1.5 Vyluhovací test na aparatuře a třepačce destilovanou vodou – bitumenace

Po dvou vyluhovacích testech byl spuštěn další test, a to pro srovnání těles vytvořených bitumenací. Tělesa byla testována na třepačce a na aparatuře. Jako vyluhovací médium byla použita destilovaná voda. Naměřené koncentrace olova jsou znázorněny na obr. 6.



Obrázek 6 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – bitumenace

Graf na obrázku srovnává naměřené hodnoty dvou solidifikovaných těles vzniklých procesem bitumenace. Tato tělesa jsou testována na třepačce a na sestavené aparatuře.

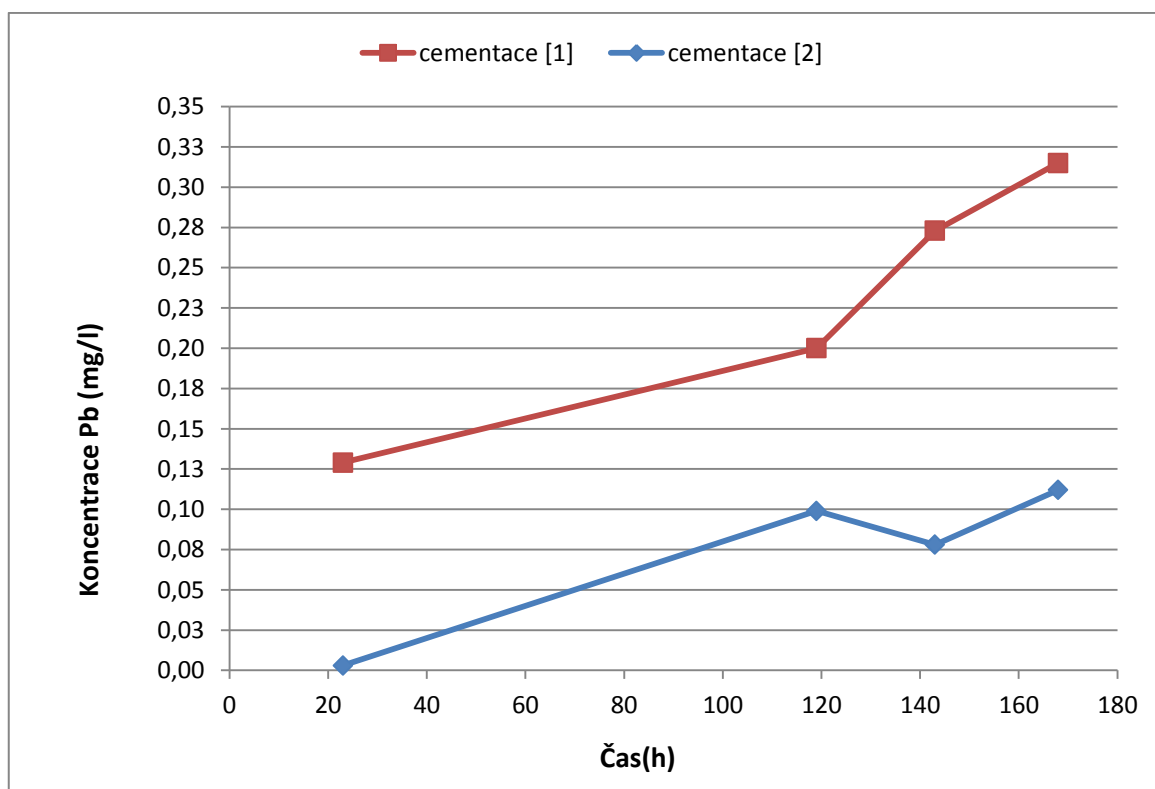
Na aparatuře je hodnota koncentrace vylouženého olova 3 mg/l nejspíše z důvodu kapání (stékání) vody na stejné místo, což způsobilo vymílání a rozrušení asphaltového tělesa. Na třepačce byla po 167 h hodnota koncentrace olova 0,683 mg/l a potom mírně klesala, až se ustálila. Kdežto na aparatuře roste koncentrace olova takřka lineárně a nejspíše by rostla i dál. Vyluhovací test trval celkem 291 h.

Tabulka 12 Přehled hmotností asfaltových těles

Metoda S/S – proces bitumenace	Hmotnost (g)
Bitumenace – třepačka	68,24
Bitumenace – aparatura	58,77

4.1.6 Vyluhovací test na aparatuře – vyluhování cementového solidifikátu receptury 1. a 2. zahrabaného v písku destilovanou vodou

Na obr. 7 je graficky znázorněn průběh vyluhovacího testu na aparatuře.



Obrázek 7 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – cementace

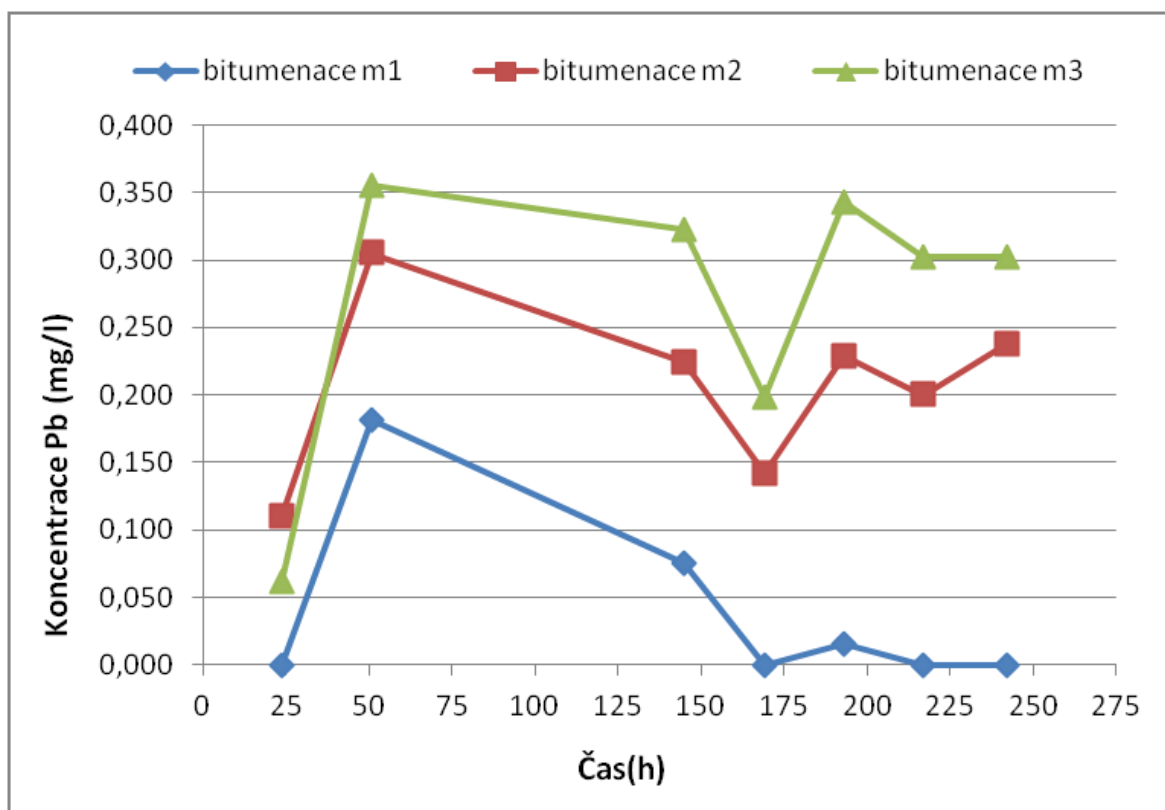
Jelikož v předchozím pokusu, mohlo koncentraci Pb ovlivnit stálé omývání tělesa v jednom místě, a protože jedním z cílů diplomové práce je simulovat podmínky jako na skládce odpadů, začala se monolitická tělesa zasypávat pískem. To zapříčinilo, že loužící médium působilo na těleso rovnoměrně ze všech stran. Nejvyšší naměřená hodnota koncentrace olova se pohybovala pod 0,33 mg/l. Z grafu je patrné, že i přesto, že po 120 hodinách loužení koncentrace v jednu chvíli klesla, má obecně pořád rostoucí tendenci.

Tabulka 13 Přehled hmotnosti cementových těles 1. a 2. receptury

S/S tělesa – proces Cementace	Hmotnost (g)
Cementace (1)	33,53
Cementace (2)	25,26

4.1.7 Vyluhovací test na aparatuře – vyluhování asfaltového solidifikátu zahrabaného v písku destilovanou vodou

Tento test srovnává tři monolitická tělesa různé hmotnosti vzniklá solidifikačním procesem bitumenace. Z obr. 8 lze vyčíst nejvyšší naměřená hodnota koncentrace olova 0,35 mg/l.



Obrázek 8 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – cementace

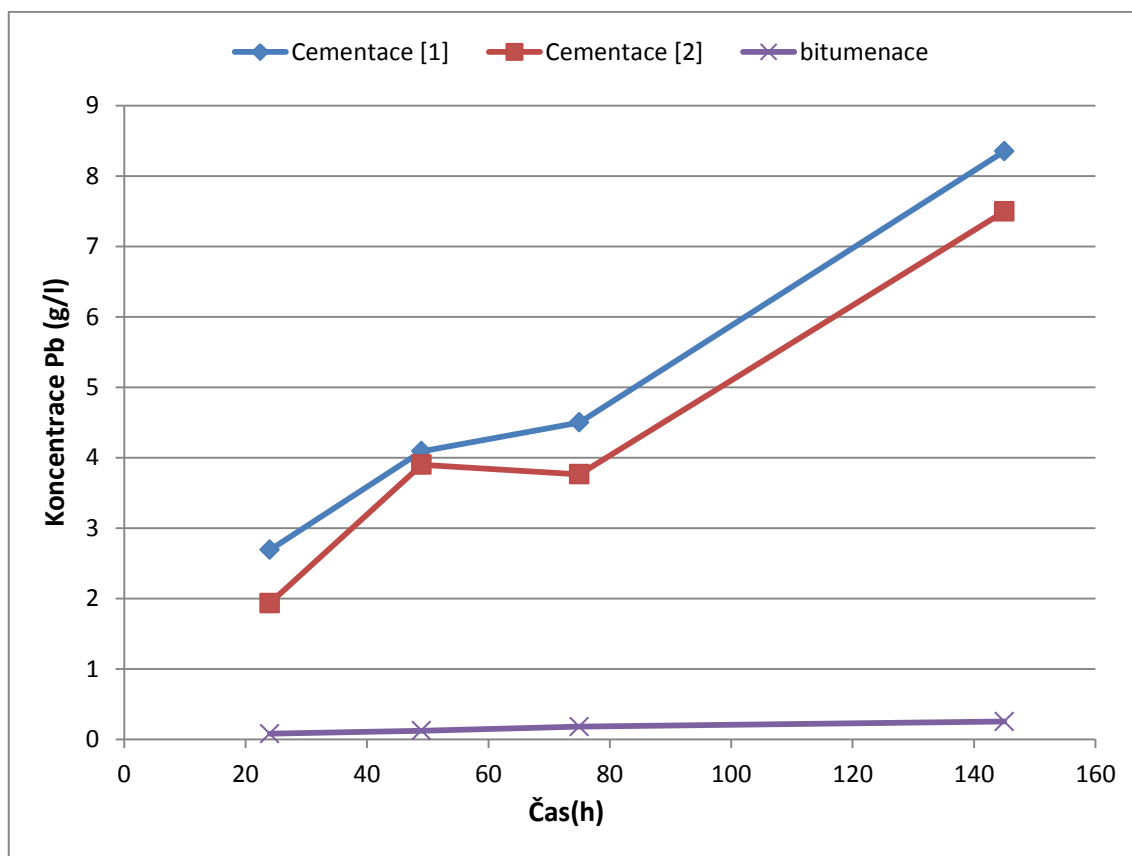
Z grafu jasně vyplývá, že asfaltové solidifikáty vzniklé bitumenací a loužené destilovanou vodou mají vyšší hodnoty koncentrace u cementových těles. U asfaltových těles po zhruba 50 hodinách loužení koncentrace Pb postupně klesá. Naopak u cementových těles pozvolna roste. Celková délka vyluhovacího testu trvala 242 h.

Tabulka 14 Přehled hmotností testovaných těles odpadu solidifikovaného pomocí bitumenace

Asfaltové tělesa – bitumenace	Hmotnost (g)
m1	63,67
m2	75,1
m3	61,92

4.1.8 Vyluhovací test na aparatuře – vyluhování asfaltového i cementového solidifikátu receptury 1. a 2. zahrabaného v písku 1mol/l CH_3COOH

Při tomto testu je srovnáváno více monolitických těles, která byla spuštěna současně na více aparaturách. Průběh testu je zaznamenán na obr. 9.



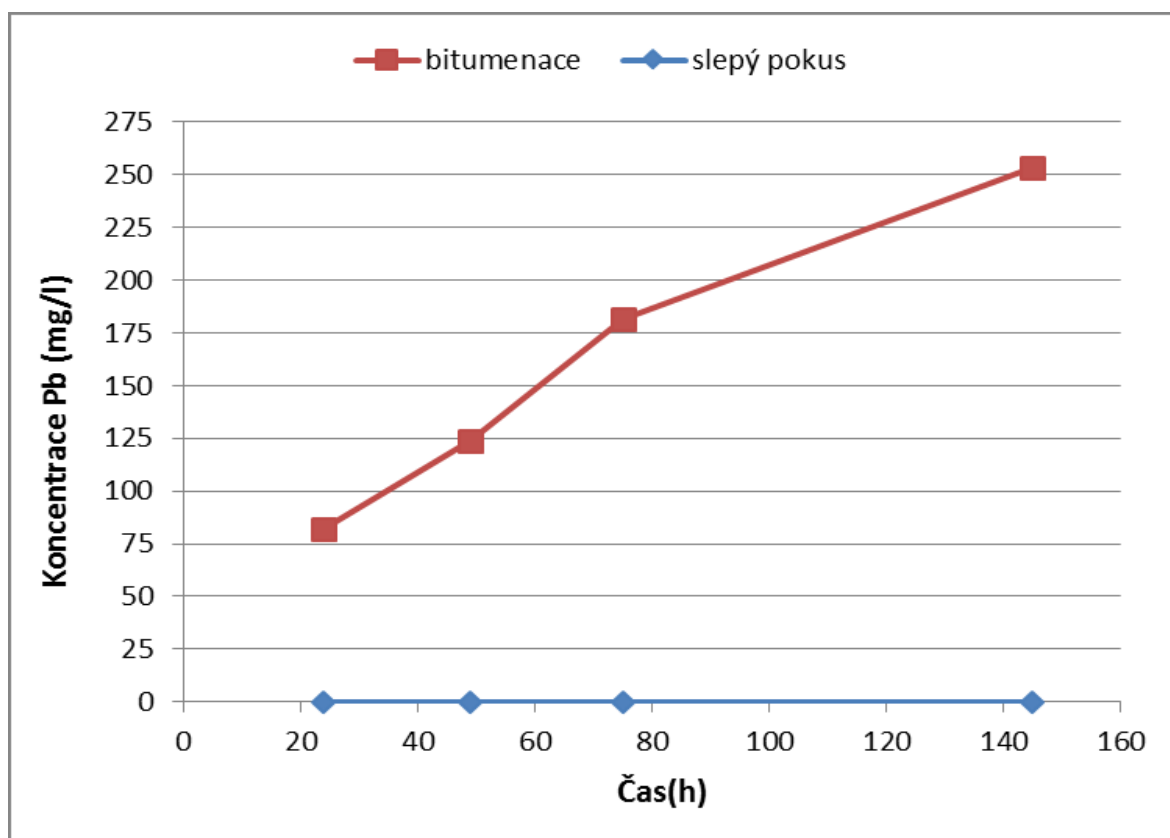
Obrázek 9 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – cementace, bitumenace

Při loužení odpadu solidifikovaného pomocí cementace 1. a 2. receptury byla použita 1mol/l kyselina octová (CH_3COOH). Koncentrace Pb se po 150 hodinách dostaly až nad

hranici 8 g/l. Tato naměřená hodnota vypovídá o tom, že kyselina reaguje s tělesy velmi agresivně. Dochází k tomu, že kyselina velice brzy rozruší stěny solidifikátu a to způsobuje o dost větší vymývání olova do loužicího média, než je tomu u solidifikátů asfaltových.

4.1.9 Vyluhovací test na aparatuře – vyluhování asfaltového solidifikátu zahrabaného v písku 1mol/l CH₃COOH

Na obr. 10 je vidět, že hodnoty koncentrací olova mají při tomto testu rostoucí charakter.



Obrázek 10 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – bitumenace

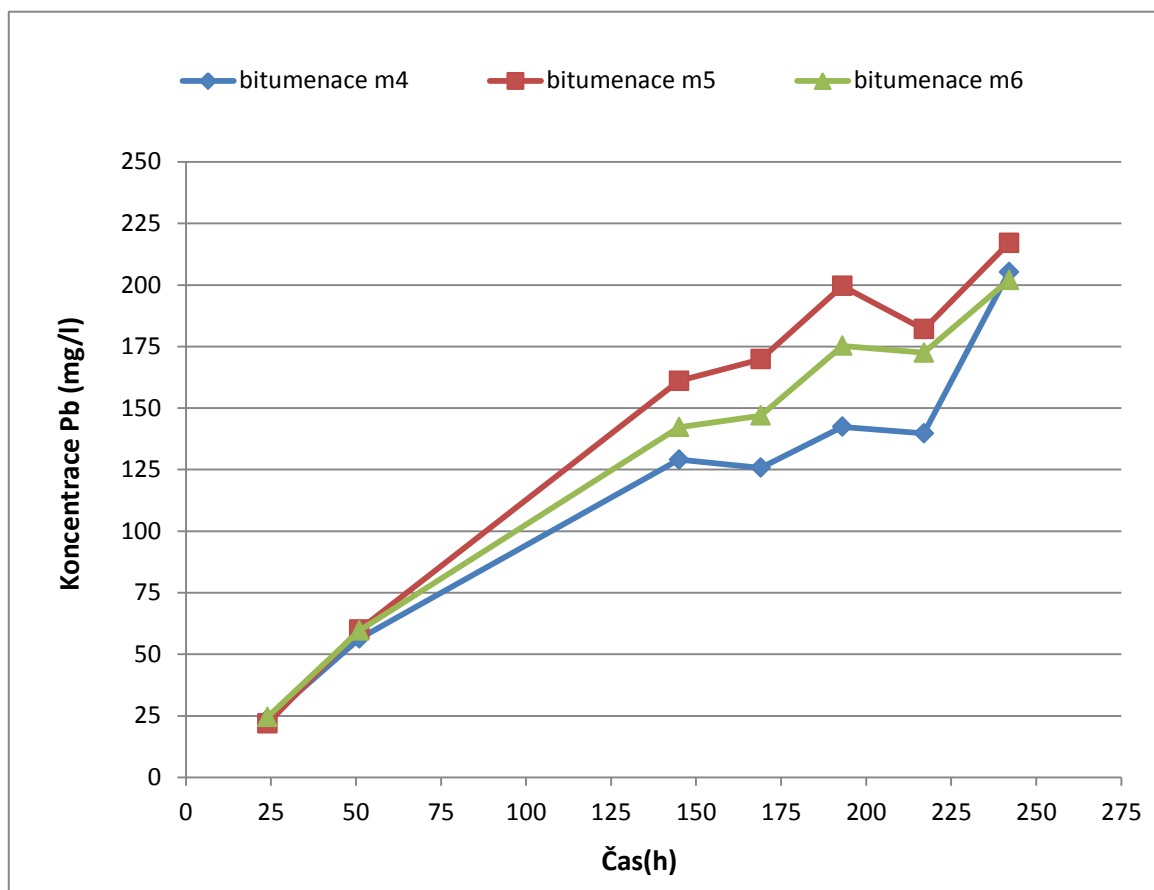
Asfaltová tělesa vzniklá bitumenací jsou vůči 1mol/l kyselině octové (CH₃COOH) daleko odolnější než cementová. Koncentrace vylouženého olova je po 140 hodinách 253 mg/l. A dále lineárně roste.

Tabulka 15 Přehled hmotností těles vzniklých procesem – cementace, bitumenace

S/S tělesa	Hmotnost (g)
Cementace (1)	27,97
Cementace (2)	20,12
Bitumenace	56,07

4.1.10 Vyluhovací test na aparatuře – vyluhování asfaltového solidifikátu 0,1mol/l CH₃COOH zahrabaného v písku

V předchozím vyluhovacím testu (4.1.8) jsme naměřili vysoké koncentrace olova při loužení 1mol/l CH₃COOH. Pro další postup byla koncentrace kyseliny snížena.



Obrázek 11 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – bitumenace

Na obr. 11 jde vidět průběh naměřených koncentrací u tří těles odpadu solidifikovaného pomocí bitumenace. Tělesa byla vyluhována v 0,1mol/l CH₃COOH, jako je tomu například u testu TCLP. Největší naměřená hodnota koncentrace olova po 242 hodinách loužení je 217 mg/l a to je takřka o 100 mg/l méně, než je tomu u loužení na třepačce (4.1.4, obr. 5).

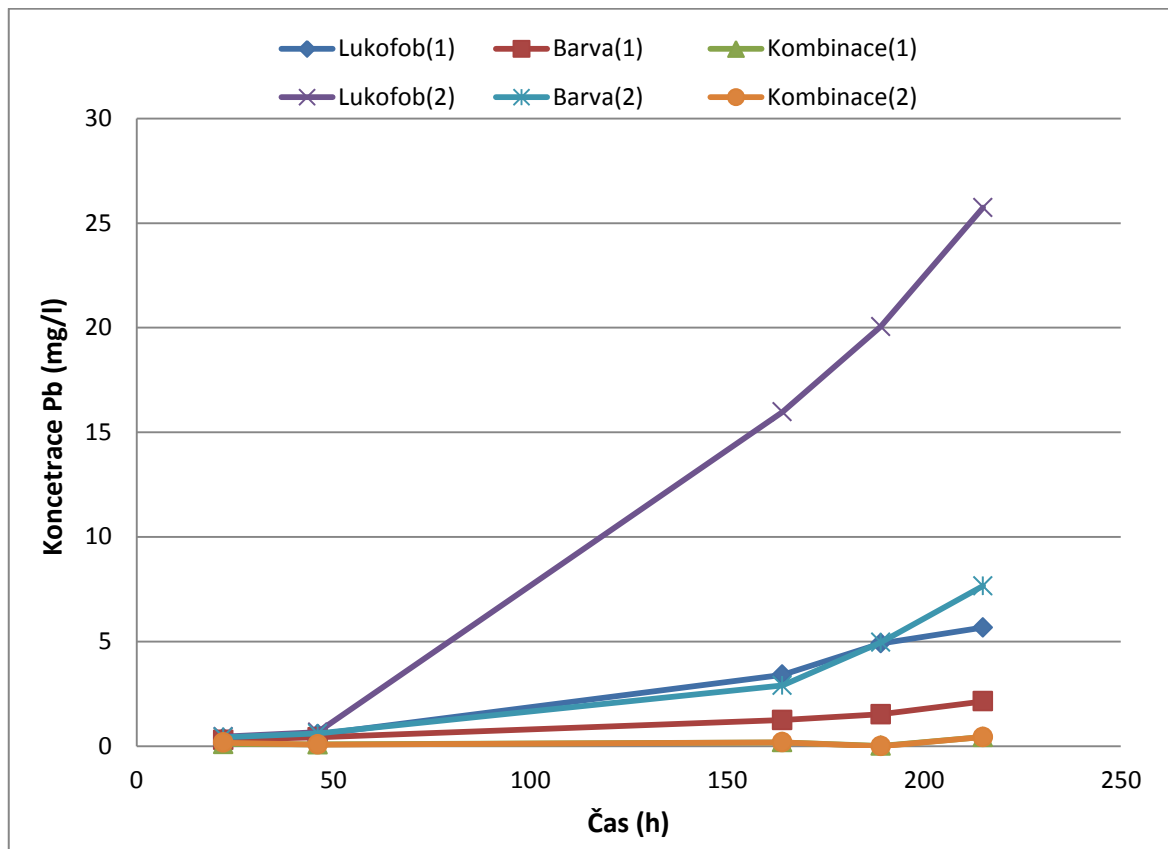
Tabulka 16 Přehled hmotností solidifikovaných asfaltových těles

Metoda S/S – bitumenace	Hmotnost (g)
m4	64,74
m5	61,24
m6	43,5

4.1.11 Vyluhovací test na aparatuře – vyluhování cementového solidifikátu receptury 1. a 2. zahrabaného v písku 0,1mol/l CH₃COOH (1. série)

V první sérii tohoto vyluhovacího testu byla loužena naimpregnovaná cementová tělesa.

Přehled jednotlivých průběhů koncentrací vylouženého olova je znázorněn na obr. 12.



Obrázek 12 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – cementace

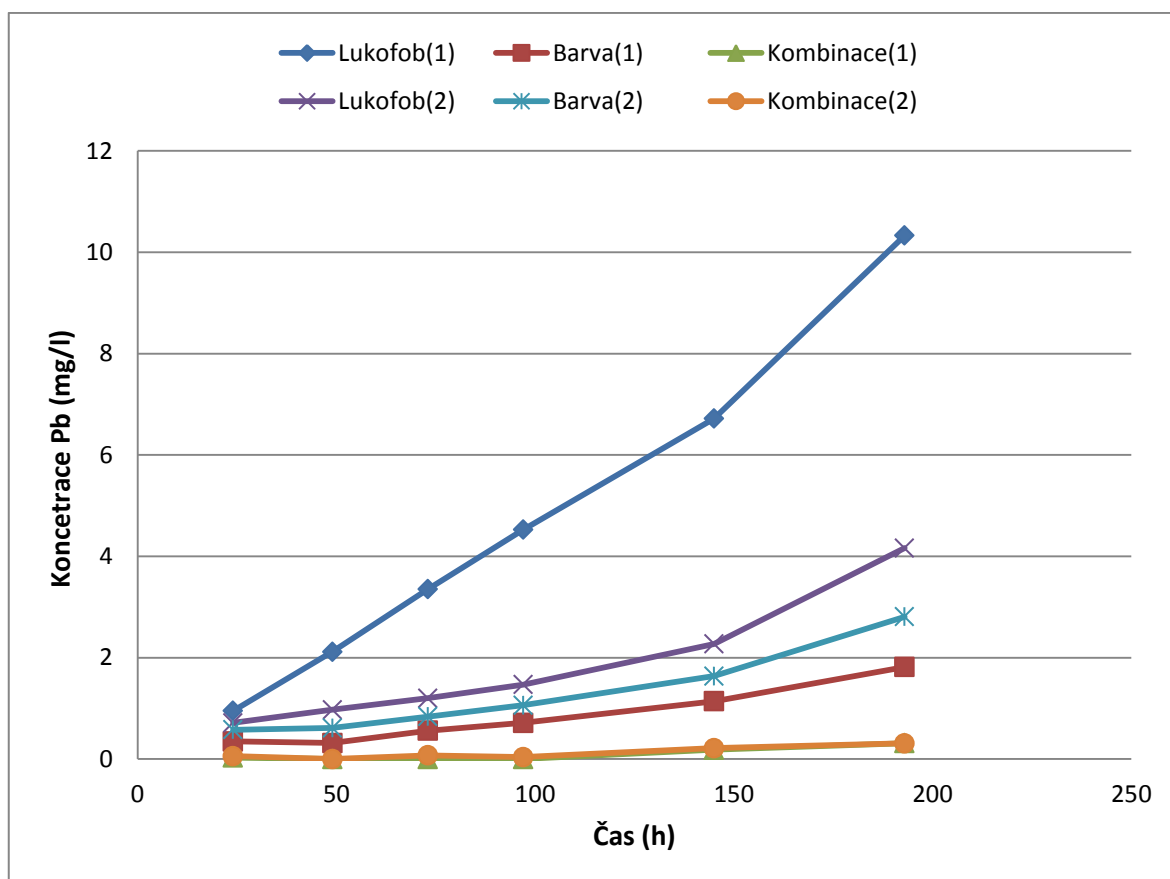
V této první sérii testu byla na aparatuře testována cementová tělesa 1. i 2. receptury, která byla natřena různými impregnačními nátěry (Lukofob, barva, a kombinace těchto dvou nátěrů). Z grafu a naměřených hodnot koncentrací je zřejmé, že nejvíce olova uvolňuje i po aplikaci nátěru cementová tělesa 2. receptury. Dále z grafu vyplývá, že nejméně ochranná sekundární bariéra je tvořena nátěrem Lukofob. A proto jsou koncentrace olova největší a dosahují hodnot 20 mg/l. Naopak nejlepší výsledky a nejmenší koncentrace uvolňují solidifikovaná tělesa po aplikaci obou nátěrů, tudíž kombinace methylsilikonové pryskyřice a barvy. Naměřené hodnoty v tomto případě nedosahovaly ani 1 mg/l. Testovaná tělesa byla loužena 0,1mol/l CH₃COOH po dobu 215 h.

Tabulka 17 Přehled hmotností cementových těles před a po impregnaci ochranným nátěrem

	Hmotnost před nátěrem (g)	Hmotnost po nátěru (g)
Receptura 1		
Lukofob	31,52	32,82
Barva	37,74	39,46
Kombinace	34,22	36,01
Receptura 2		
Lukofob	21,34	22,73
Barva	24,94	26,23
Kombinace	21,38	23,15

4.1.12 Vyluhovací test na aparatuře – vyluhování cementového solidifikátu receptury 1. a 2. zahrabaného v písku 0,1mol/l CH₃COOH (2. série)

Ve druhé sérii tohoto vyluhovacího testu byla opět loužena naimpregnovaná cementová tělesa. Na obr. 13 můžeme pozorovat průběh koncentrací vylouženého olova. A změnu v pořadí při nejvyšší hodnotě koncentrace olova, která se naměřila u tělesa Lukofob (1).



Obrázek 13 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – cementace

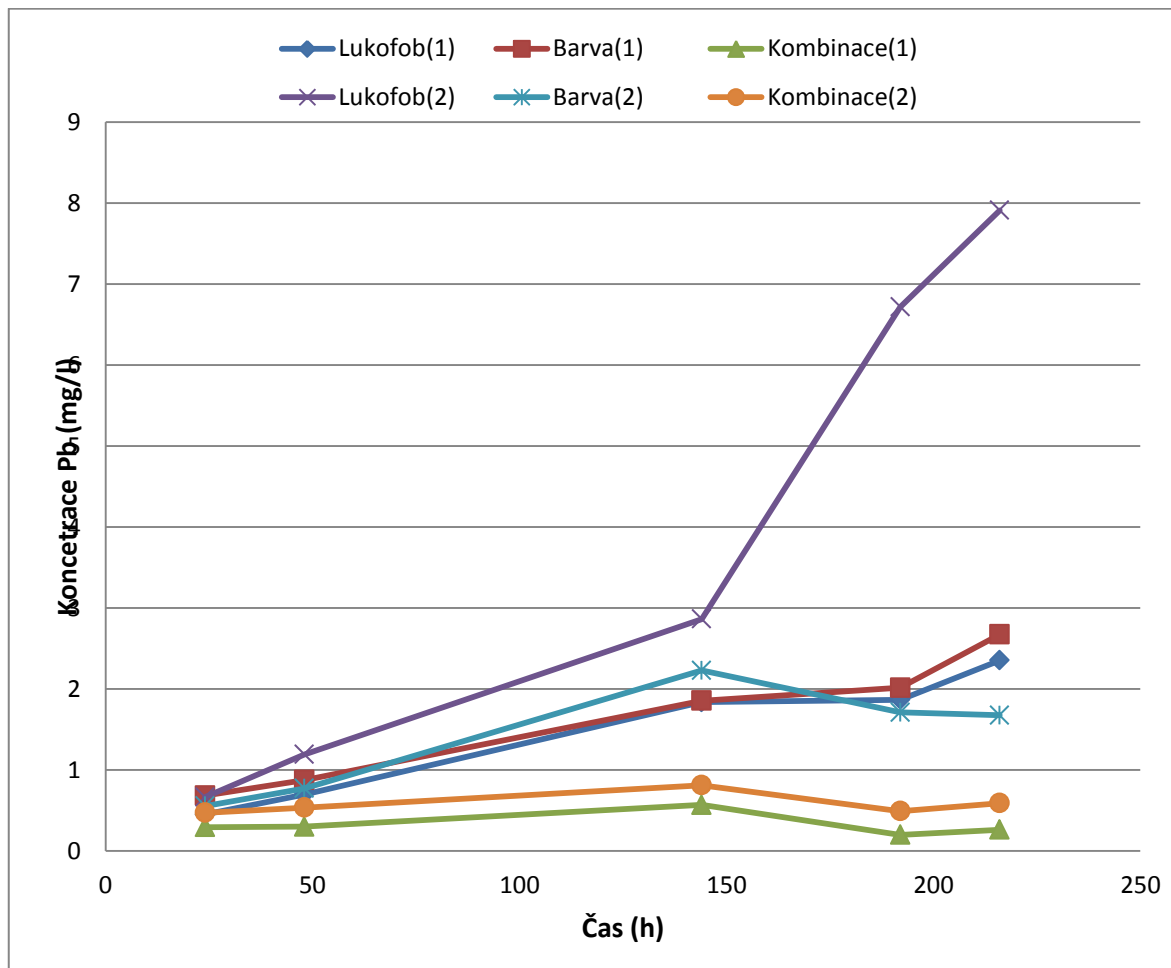
V této sérii jsou opět testovány monolitická cementová tělesa 1. a 2. receptury, na kterých byl jednotlivě na každém tělese zvlášť aplikovaný jiný druh impregnačního nátěru. Při tomto testování byla naopak největší koncentrace vylouženého olova u solidifikovaných cementových těles 1. receptury opatřených nátěrem methylosilikonové pryskyřice. Naměřená hodnota byla 10,33 mg/l. Největší odolnost proti loužení v 0,1mol/l CH₃COOH znovu prokázala tělesa naimpregnovaná kombinací nátěru (Lukofob + barva), kde hodnoty znovu nepřesáhly hranici 1 mg/l. Vyluhovací test trval 193 h.

Tabulka 18 Přehled hmotností cementových těles před a po impregnaci ochranným nátěrem

	Hmotnost před nátěrem (g)	Hmotnost po nátěru (g)
Receptura 1		
Lukofob	36,39	37,91
Barva	33,05	34,41
Kombinace	33,25	35,06
Receptura 2		
Lukofob	23,19	24,78
Barva	23,53	25,27
Kombinace	24,36	26,09

4.1.13 Vyluhovací test na aparatuře – vyluhování cementového solidifikátu receptury 1. a 2. zahrabaného v písku 0,1mol/l CH₃COOH (3. série)

Ve třetí sérii vyluhovacího testu byla opět loužena naimpregnovaná cementová tělesa. Na obr. 14 můžeme pozorovat průběhů koncentrací vylouženého olova.



Obrázek 14 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – cementace

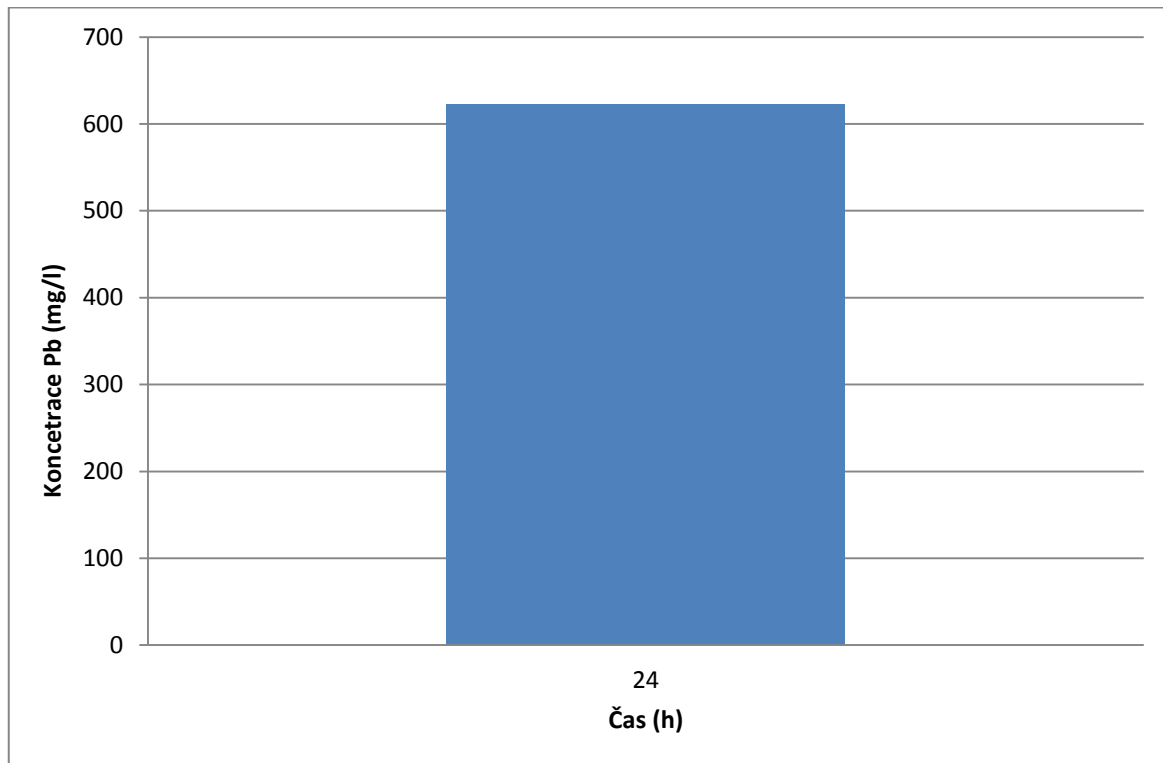
Při třetí sérii vyluhovacího testu cementových těles na aparatuře, byly největší naměřené hodnoty koncentrace vylouženého olova u solidifikovaných monolitických těles 2. receptury naimpregnovaných nátěrem vodné emulze methylsilikonové pryskyřice. Hodnota dosáhla skoro 8 mg/l. Naopak nejmenší naměřené hodnoty byly u těles, které byly natřeny kombinací nátěru methylsilikonové pryskyřice a barvy. Kde naměřené hodnoty koncentrací nepřesáhly 1 mg/l. Tělesa byla loužena 0,1mol/l CH₃COOH po dobu 216 h.

Tabulka 19 Přehled hmotností cementových těles před a po impregnaci ochranným nátěrem

	Hmotnost před nátěrem (g)	Hmotnost po nátěru (g)
Receptura 1		
Lukofob	38,7	39,74
Barva	25,02	26,13
Kombinace	38,04	40,13
Receptura 2		
Lukofob	20,53	21,77
Barva	20,78	22,14
Kombinace	24,14	25,98

4.1.14 Vyluhovací test na aparatuře – neupravený odpad

Obr. 15 vykazuje oproti jiným solidifikovaným tělesům velký nárůst koncentrace olova, které bylo na aparatuře vylouženo za 1 den.



Obrázek 15 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase z neupraveného odpadu

V tomto vyluhovacím testu, který se prováděl za pomoci sestavené aparatury, se testoval nijak neupravený reálný odpad z likvidace munice obsahující olovo (Pb). Tento šedý, sypký práškový odpad se jako ostatní tělesa zahrabal do písku a nechal se loužit 0,1mol/l CH_3COOH po dobu 24 hodin. Naměřená hodnota koncentrace vyluhovaného olova je 622,5 mg/l a je tak několikanásobně, větší než všechny naměřené hodnoty u těles solidifikovaných. Hmotnost odpadu byla 25g. Poměr L/S=10/1.

ZÁVĚR

Cílem mé diplomové práce bylo otestovat postupy a způsoby vyluhování odpadu a simulovat podmínky pro takový odpad, jako na skládce odpadů.

Testovaný odpad z likvidace vyřazené munice, který obsahoval olovo, byl solidifikován procesem cementace a bitumenace. Byla tak vytvořena solidifikovaná monolitická cementová tělesa ve dvou různých poměrech přísad cementu a odpadu a také solidifikovaná asfaltová tělesa. V další části pokusu byla některá cementová tělesa naimpregnována ochrannými nátěry, které tak vytvořily tzv. sekundární bariéru, která měla lépe zabraňovat vyplavování olova z odpadu.

V první části diplomové práce jsem provedl rešerši procesu S/S, a také o používaných metodách testování vyluhovatelnosti solidifikovaných odpadů. Dále byla navrhována a sestavena aparatura, jejímž účelem bylo co nejvíce se přiblížit reálným podmínkám vyluhování odpadů na skládce.

Všechna vytvořená tělesa byla otestována vyluhovacími metodami na třepačce a sestavené aparatuře. Jako loužicí média byla postupně použita destilovaná voda a 1 mol/l, 0,1 mol/l kyselina octová (CH_3COOH). Výluhy z těchto testů byly analyzovány na přístroji AAS (atomový absorpční spektrometr), díky kterému bylo možné změřit koncentrace olova.

Z aplikovaných vyluhovacích testů, naměřených hodnot koncentrací a sestavených grafů je patrné, že při testech na třepačce byla S/S cementová tělesa velice rychle rozrušena a rozbita. Zatímco S/S asfaltová byla pevnější a i po několika dnech loužení byla neporušená. Pro tento pokus tudíž byla cementová tělesa poněkud nevhodná a i jejich koncentrace byla poměrně veliká. Při pokusech na aparatuře, kdy byla tělesa zahrabána do písku, byl velký rozdíl u cementových těles, která byla nebo nebyla naimpregnována ochranným nátěrem. U těles asfaltových byly hodnoty koncentrací velice podobné. I přesto, že u této testovací vyluhovací metody nebyly tělesa mechanicky rozrušena, byly koncentrace olova dosti vysoké.

Na závěr lze říci, že obě testované vyluhovací metody měly své pro a proti. Hodnoty naměřených koncentrací olova mohlo ovlivnit mnoho faktorů, jako například: hmotnost těles a jejich zahrabávání do písku, loužicí médium, ochranné nátěry a použitá metoda.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Kafka Z., Čudová P. Stabilizace/solidifikace odpadů obsahujících těžké kovy. Chemické listy. 2001, 95, stránky 400 - 403. Dostupné z:<http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2001/07-PDF/400-403.PDF>
- [2] Kafka Z., Vošický J. Chemická stabilizace nebezpečných složek v průmyslových odpadech. Chemické listy. [online]. 7. 9. 1998 [cit. 1998-09-07]. Dostupné z:http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998_10_789-793.pdf
- [3] United States Environmental Protection Agency. Solidification/Stabilization Resource Guide. Washington D. C. : United States of America, 1999.
- [4] *Vyluhovací testy pro solidifikované odpady* [online]. UTB ve Zlíně Fakulta Technologická, 2015 [cit. 2017-05-13]. Dostupné z:http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/33532/hanuliakov%C3%A1_2015_dp.pdf?sequence=1
- [5] *Stabilizace/solidifikace kyselého odpadu s obsahem aminů* [online]. UTB ve Zlíně Fakulta Technologická, 2012 [cit. 2017-05-13]. Dostupné z:http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/22516/toma%C5%A1t%C3%ADk_2012_dp.pdf?sequence=1
- [6] Integrovaný registr znečištění: Olovo a sloučeniny (jako Pb) [online].]. CENIA, česká informační agentura životního prostředí, 2005-2008 [cit. 2008-01-28]. Dostupný z WWW: http://www.irz.cz/latky/olovo_a_sl
- [7] HÁJKOVÁ, Ing. Jana. Celostní Medicína. *Těžké kovy v životním prostředí a jejich vliv na lidský organismus* [online]. SZPI, (c)2004-2017 [cit. 2017-05-16]. Dostupné z: <https://www.celostnimedicina.cz/tezke-kovy-v-zivotnim-prostredi-a-jejich-vliv-na-lidsky-organismus.htm>
- [8] Kafka Z., Punčochářová J. Pojiva a aditiva pro chemickou stabilizaci nebezpečných odpadů. Chemické listy. 2002, 96, stránky 800 - 804. Dostupné z:http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2002_10_04.pdf
- [9] Kafka Z. a Punčochářová J. Vyzžití procesu Solidifikace/Stabilizace při zneškodňování nebezpečných složek v průmyslových odpadech. IUAPPA [online]. 2000, 178-181 [cit. 2017-05-13]. Dostupné z:http://www.umad.de/infos/iuappa/pdf/B_17.pdf

- [10] Zákon č. 185/2001 Sb. [online]. [cit.2015-2-8]. Dostupné na: [http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/8FC3E5C15334AB9DC125727B00339581/\\$file/Z_185_2001.pdf](http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/8FC3E5C15334AB9DC125727B00339581/$file/Z_185_2001.pdf)
- [11] Normy ČSN [online]. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví [cit. 2015-05-18]. Dostupné z: <https://csnonline.unmz.cz/tni.aspx>
- [12] Zákony pro lidi [online]. 2015 [cit. 2015-05-18]. Dostupné z: <http://www.zakonyprolidi.cz>
- [13] MARŠÁLEK, B. a E. MARŠÁLKOVÁ. SROVNÁNÍ METOD PRO VYLUHOVÁNÍ SOLIDIFIKOVANÝCH ODPADŮ. [online]. [cit. 2015-05-02]. Dostupné z: http://is.muni.cz/el/1431/jaro2012/Bi5620/um/EM_predupravaVzorku.pdf
- [14] TCLP vs SPLP. Novesis [online]. [cit. 2015-04-14]. Dostupné z: <http://www.novesis.com/tclp-vs-splp/>
- [15] VAN DER SLOOT, H.A, L. HEASMAN a Ph. QUEVAUVILLER. Harmonization of leaching/extraction tests. 1998. vyd. Amsterdam: Elsevier science B.V., 1998. ISBN 0-444-82080-7.
- [16] Sample records for dynamic leaching test. *Science.gov* [online]. Li, Yadong; Richardson, Jay B; Niu, Xiaojun; Jackson, Ollie J; Laster, Jeremy D; Walker, Aaron K, 2009 [cit. 2017-05-13]. Dostupné z: <https://www.science.gov/topicpages/d/dynamic+leaching+test.html>
- [17] HARMONISATION OF LEACHING TESTS. *Leaching Net* [online]. September 18, 2007: Hans A. van der Sloot, 2007 [cit. 2017-05-13]. Dostupné z: <http://www.leaching.net/leaching/>
- [18] Townsend T., Tolaymat T., Solo-Gabriele B., Dubey B., Stook K a Wadanambi L.. Leaching of CCA-threated wood: implications for waste disposal. *Journal of Hazardous Materials*, 114/2004, s. 75-91.
- [19] Thomson reuterer Westlaw. *California code of regulations* [online]. U.S.A: U.S. Government Works., 2017 [cit. 2017-05-17]. Dostupné z: [https://govt.westlaw.com/calregs/Document/I15BC2F2023A311DFA69EA8C4F43A4BE6?viewType=FullText&originationContext=documenttoc&transitionType=CategoryPageItem&contextData=\(sc.Default\)](https://govt.westlaw.com/calregs/Document/I15BC2F2023A311DFA69EA8C4F43A4BE6?viewType=FullText&originationContext=documenttoc&transitionType=CategoryPageItem&contextData=(sc.Default))

- [20] v.d. SLOOT, H.A.: Leaching behaviour of waste and stabilized waste materials; characterization for environmental assesment purposes. Waste Management and Research, 8, 1990, s. 215 - 228.
- [21] CeHo. *Centrum pro hospodaření s odpady: Vyluhovatelnost odpadů* [online]. VÚV TGM, 2017 [cit. 2017-05-17]. Dostupné z: <http://www.ceho.cz/vyluhovatelnost-odpadu>
- [22] *Testování vyluhovatelnosti odpadů*. UTB ve Zlíně, Fakulta Technologická, 2013. Bakalářská práce
- [23] Lučební závody Kolín, jediný výrobce silikonových tmelů v ČR. *Silikonové tmely, stavební a průmyslová chemie* [online]. Kolín: CLEVER soft s.r.o [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.lucebni.cz/Produkty/Lukofob>
- [24] ETERNAL. *Vodou ředitelné barvy ETERNAL* [online]. AUSTIS a.s.: Copyright © AUSTIS a.s [cit. 2017-05-15]. Dostupné z: <http://www.barvy-eternal.cz/>
- [25] *Zneškodnění odpadu s obsahem olova* [online]. UTB ve Zlíně, Fakulta Technologická, 2008 [cit. 2017-05-14]. Dostupné z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/6791/hrub%C3%BD_2008_dp.pdf?sequence=1. Diplomová práce.
- [26] *Integrovaná prevence a omezování znečištění. Shrnutí Referenčního dokumentu o nejlepších dostupných technikách pro průmysl zpracování odpadů*. [online]. [cit. 2013-27-4]. Dostupné na: < <http://www.ippc.cz/index.php?m=docs&a=getActiveFile&ffid=409>>
- [27] Song, FY at al., Leaching behavior of heavy metals from sewage sludge solidified by cement-based binders, CHEMOSPHERE 92(2013), str. 344-350
- [28] *AAS - Atomový absorpční spektrometr* [online]. In: [cit. 2017-05-17]. Dostupné z: <http://ukmki.vscht.cz/images/0!0/uzel/16739/16.%20Atomov%C3%BD%20absorp%C4%8Dn%C3%AD%20spektrometr%20GBC%20932Plus.jpg>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
ANC	Acid Neutralization Capacity
Cal WET	California Waste Extraction Test
CeHO	Centrum pro hospodaření s odpady
DLT	Dynamic Leach Test
ELP	Equalibrium Leach Test
EP	Extraction Procedure
EPA	Enviromental Protection Agency
LEA	Column leaching test
L/S	Kapalina/pevná fáze
MCC	Materials Characterizaation Center Static Leach Test
MEP	Multiple Extraction Procedure
MWEP	Monofiled Waste Extraction Procedure
NMR	Nukleární magnetická mikroskopie
SCE	Sequential Chemical Extraction
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
SET	Sequential Extraction Test
STEM	Rastrovací transmisní elektronová mikroskopie
SPLP	Synthetic Precipitation Leaching Procedure
S/S	Stabilizace/Solidifikace
TCLP	Toxicity characteristic leaching procedure
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
TVA	Eluat Test

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Schéma testovací aparatury	36
Obrázek 2 Porovnání koncentrací vylouženého olova při solidifikaci cementací a bitumenací	38
Obrázek 3 Porovnání koncentrací vylouženého olova při solidifikaci cementací a bitumenací na třepače.	40
Obrázek 4 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – cementová tělesa (1. a 2. receptura) opatřená ochranným nátěrem	41
Obrázek 5 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – bitumenace	43
Obrázek 6 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – bitumenace	44
Obrázek 7 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – cementace	45
Obrázek 8 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – cementace	46
Obrázek 9 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – cementace, bitumenace.....	47
Obrázek 10 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – bitumenace	48
Obrázek 11 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – bitumenace	49
Obrázek 12 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – cementace	50
Obrázek 13 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – cementace	52
Obrázek 14 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase – cementace	54
Obrázek 15 Závislost koncentrace vylouženého olova na čase z neupraveného odpadu	56

SEZNAM TABULEK

Tabulka č. 1 Základní charakteristiky testů vyluhovatelnosti [13].....	23
Tabulka 2. Poměry přísad na přípravu S/S odpadu – receptura 1.....	32
Tabulka 3. Poměry přísad na přípravu S/S odpadu – receptura 2.....	33
Tabulka 4. Poměry přísad na přípravu S/S odpadu – receptura 3.....	33
Tabulka 5. Testovaná solidifikovaná tělesa po dobu 1 dne	39
Tabulka 6. Hmotnost těles a stanovení pH i vodivosti	39
Tabulka 7. Přehled hmotností a koncentrací těles vyluhovaných na třepačce.....	39
Tabulka 8 Přehled hmotnosti a objemu vody pro poměr L/S	40
Tabulka 9 Naměřené hodnoty pH a vodivosti z vodných výluhů.....	40
Tabulka 10 Přehled hmotností a koncentrace olova cementových těles před a po impregnaci ochranným nátěrem	42
Tabulka 11 Přehled hmotnosti asfaltových těles	43
Tabulka 12 Přehled hmotností asfaltových těles	45
Tabulka 13 Přehled hmotnosti cementových těles 1. a 2. receptury.....	46
Tabulka 14 Přehled hmotností testovaných těles odpadu solidifikovaného pomoci bitumenace.....	47
Tabulka 15 Přehled hmotností těles vzniklých procesem – cementace, bitumenace	48
Tabulka 16 Přehled hmotností solidifikovaných asfaltových těles	49
Tabulka 17 Přehled hmotností cementových těles před a po impregnaci ochranným nátěrem	51
Tabulka 18 Přehled hmotností cementových těles před a po impregnaci ochranným nátěrem	53
Tabulka 19 Přehled hmotností cementových těles před a po impregnaci ochranným nátěrem	55