

Stabilizace/solidifikace odpadu z výroby baterií

Pavel Jeřábek

Bakalářská práce
2022



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Pavel Jeřábek**
Osobní číslo: **T19677**
Studijní program: **B0711A130009 Materiály a technologie**
Specializace: **Ochrana životního prostředí**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Stabilizace/solidifikace odpadu z výroby baterií**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte literární rešerši o možnosti stabilizace/solidifikace odpadu z výroby baterií.
2. Proveďte základní charakterizaci odpadu.
3. Navrhněte případný postup stabilizace/solidifikace tohoto typu odpadu a odzkoušejte.
4. Dosažené výsledky kriticky zhodnotte a písemně přehledně zpracujte.

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

Seznam doporučené literatury:

1. CHANG, H Oh. Hazardous and radiocative waste treatment technologies handbook. B.m.: CRC Press, 2001. ISBN 0-8493-9586-0.
2. *Industrial Waste Treatment Handbook*. Boston: Butterworth Heinemann, 2001. ISBN 0-7506-7317-6.
3. Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Štěpán Vinter, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce: **31. prosince 2021**

Termín odevzdání bakalářské práce: **20. května 2022**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

Ve Zlíně dne 17. února 2022

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – 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);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Práce pojednává o analýze a metodách stabilizace/solidifikace odpadu z výroby baterií, který je charakteristický obsahem toxických kovů, nebezpečných pro nás i naše prostředí. V našem případě se jedná o nikl, kadmium, železo a kobalt, které se do vodného prostředí (ČSN EN 12457-4) z odpadu uvolňují jen minimálně. Pro stabilizaci/solidifikaci tohoto odpadu bylo využito tří typů pojiv, konkrétně cementu, zeolitu jako částečné náhrady cementu a úletového popílku, se kterými byl odpad mísen v různých poměrech. Každá solidifikační směs byla po uplynutí 28 dní podrobena prvně testu pevnosti v tlaku, následně vyluhovacímu testu dle TCLP 1311 jako monolit i jako drť. Žádná z použitých solidifikačních směsí nebyla dostačující ke snížení koncentrace toxických kovů pod limitní hodnoty US EPA, nicméně jako nejvhodnější z použitých pojiv pro stabilizaci/solidifikaci tohoto typu odpadu se jeví použití cementu v poměru s 50 % odpadu a jako nejméně vhodný byl vyhodnocen úletový popílek.

Klíčová slova: nikl, kadmium, železo, kobalt, stabilizace/solidifikace, nebezpečný odpad, cementace, zeolit.

ABSTRACT

The work deals with the analysis and methods of stabilization/solidification of waste from battery production, which is characterized by the content of toxic metals dangerous to us and our environment. In this case, the waste contains mainly nickel, cadmium, iron and cobalt that enter the aqueous environment (ČSN EN 12457 -4) and they minimally release from the waste. To stabilize/solidify this waste, three types of binders were used, namely cement, zeolite as partial substituent for cement and fly ash, with which the waste was mixed in different proportions. After 28 days, each solidification mixture was first subjected to a compressive strength test, followed by a TCLP 1311 leaching test as a monolith and as a crushed sample. None of the solidification mixtures was sufficient to reduce the concentration of toxic metals below the US EPA limits, but the most effective binder used for stabilization/solidification of this type of waste appears to be the use of cement in a ratio of 50% waste and 50% of binder. Moreover, fly ash was the least effective binder for the treatment of battery waste.

Keywords: nickel, cadmium, iron, cobalt, stabilization / solidification, hazardous waste, cementation, zeolite.

Moc děkuji svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Štěpánu Vinterovi, Ph.D. za nejen odbornou záštitu ale i za trpělivost, podporu, mentoring a cenné rady využitelné nejen při realizaci této práce, ale i hodnotné pro budoucí profesní i osobní život. Dále bych chtěl poděkovat své rodině za trpělivost a podporu, ale také studentkám doktorského studia Ing. Barboře Vachové a Ing. Dagmar Šašinkové, za jejich nápomoc při realizaci experimentální části, odborné konzultace, a především za vřelé přijetí, přátelský přístup a rozveselení v těžkých chvílích.

„Vědět málo je nebezpečné. Vědět mnoho, také.“

- Albert Einstein

Obsah

PROHLÁŠENÍ AUTORA	4
ÚVOD.....	10
I.	11
TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1 ODPADY	12
1.1 ZÁKON O ODPADECH (ZÁKON Č. 541/2020 Sb.).....	12
1.2 VYHLÁŠKA Č. 273/2021 Sb. O PODROBNOSTECH NAKLÁDÁNÍ S ODPADY.....	13
1.3 CFR 40 268.48 (UNIVERSAL TREATMENT STANDARD)	14
1.4 ČSN EN 196-1 ČÁST 1: STANOVENÍ PEVNOSTI.....	14
2 STABILIZACE A SOLIDIFIKACE ODPADŮ	15
2.1 STABILIZACE.....	15
2.2 SOLIDIFIKACE	15
2.3 BĚŽNÉ METODY STABILIZACE/SOLIDIFIKACE.....	15
2.3.1 <i>Cementace</i>	15
2.3.2 <i>Energosádrovec</i>	16
2.3.3 <i>Pálené vápno</i>	16
2.3.4 <i>Vitrifikace</i>	16
2.3.5 <i>Bitumenace</i>	17
2.4 DALŠÍ A SPECIÁLNÍ METODY STABILIZACE/SOLIDIFIKACE.....	17
2.4.1 <i>Stabilizace/solidifikace pomocí popílku</i>	17
2.4.2 <i>Stabilizace/solidifikace pomocí silikonových polymerů</i>	18
2.4.3 <i>Asfaltové emulze</i>	18
2.4.4 <i>Přídavek sorbentu – zeolity</i>	18
3 NIKELNATO-KADEMNATÉ ELEKTRODY DO AKUMULÁTORŮ.....	20
3.1 VÝROBA ELEKTROD AKUMULÁTORŮ	20
3.2 LIKVIDACE A RECYKLACE	20
4 CHARAKTERISTIKA A VLASTNOSTI HLAVNÍCH SLOŽEK	22
4.1 NIKL	22
4.1.1 <i>Toxicita niklu</i>	22
4.2 KADMIIUM.....	22
4.2.1 <i>Toxické vlastnosti kadmia</i>	22
4.3 ŽELEZO.....	23
4.3.1 <i>Toxické vlastnosti železa</i>	23
4.4 KOBALT	23
4.4.1 <i>Toxické vlastnosti kobaltu</i>	24
5 STUDIE S/S ODPADŮ S OBSAHEM TOXICKÝCH KOVŮ.....	25
5.1 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE Ni, Cd ODPADU POMOCÍ ASFALTOVÝCH EMULZÍ	25
5.2 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADŮ S OBSAHEM NIKLU	25
5.3 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADŮ S OBSAHEM KADMIA	25
6 POUŽITÉ INSTRUMENTÁLNÍ METODY	27
6.1 ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE (AAS)	27
6.1.1 <i>Instrumentace</i>	27
6.1.2 <i>Analytické využití</i>	28
6.2 RENTGENOVÁ FLUORESCENČNÍ SPEKTROMETRIE (XRF)	28
6.2.1 <i>Detektory rentgenového záření</i>	28
6.2.2 <i>Analytické využití</i>	29
6.3 ULTRAFIALOVÁ A VIDITELNÁ SPEKTROMETRIE	29

6.3.1	<i>Instrumentace</i>	30
6.3.2	<i>Analytické využití</i>	30
II.	32
PRAKTICKÁ ČÁST	32
7	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
7.1	POUŽITÉ POMŮCKY A LABORATORNÍ TECHNIKA	33
7.2	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	34
7.3	CHARAKTERISTIKA NEUPRAVENÉHO ODPADU	34
7.3.1	<i>Použité metody</i>	35
7.3.1.1	Sítová analýza.....	35
7.3.1.2	Stanovení sušiny.....	35
7.3.1.3	Sypná hustota.....	35
7.3.1.4	Hustota pyknometricky.....	35
7.3.1.5	Ztráta žháním	36
7.3.1.6	Základní charakteristika pomocí XRF	36
7.3.1.7	Vyluhovací test dle EN 12457-4.....	37
7.3.1.8	TCLP test 1311 dle EPA	37
7.3.1.9	Mineralizace odpadu	37
7.3.1.10	Vyluhovací test kyselinou sírovou	38
7.3.1.11	Vyluhovací test 2M kyselinou dusičnou	38
7.4	CHARAKTERISTIKA PŘIPRAVENÝCH VÝLUHŮ	39
7.4.1	<i>Použité metody</i>	39
7.4.1.1	Stanovení obsahu chloridů a fluoridů přímou potenciometrií.....	39
7.4.1.2	Nefelometrické stanovení obsahu síranů	39
7.4.1.3	Stanovení koncentrace DOC pomocí analyzátoru Shimadzu	40
7.4.1.4	Stanovení obsahu rtuti pomocí analyzátoru AMA 254	40
7.4.1.5	Stanovení koncentrace toxických kovů metodou AAS s plamenovou atomizací	40
7.4.1.6	Stanovení hodnoty pH	41
7.4.1.7	Stanovení konduktivity vzorku	42
7.4.1.8	Stanovení obsahu hydroxidu a uhličitanu vedle sebe dle Winklera	42
7.4.1.9	Stanovení obsahu orthokřemičitanů spektrofotometricky molybdenanem amonným	43
7.4.1.10	Stanovení obsahu orthofosforečnanů spektrofotometricky.....	43
7.4.1.11	Gravimetrické stanovení obsahu rozpuštěných látek	43
7.5	STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ANALYZOVANÉHO ODPADU	44
7.5.1	<i>Testovaná pojiva</i>	44
7.5.1.1	Portlandský cement	44
7.5.1.2	Zeolit S	44
7.5.1.3	Úletový popílek	44
7.5.2	<i>Návrh postupu stabilizace/solidifikace testovaného odpadu</i>	44
7.5.3	<i>Slepý pokus</i>	46
7.6	TESTOVÁNÍ PŘIPRAVENÝCH SMĚSÍ	46
7.6.1	<i>Použité metody</i>	46
7.6.1.1	Test pevnosti v tlaku dle ČSN EN 196-1	46
7.6.1.2	Testování připravených těles.....	47
7.6.1.3	Výpočet schopnosti retence toxických kovů jednotlivých S/S směsí	47
7.6.1.4	Stanovení kationtové výměnné kapacity NH_4^+ (CEC)	47
8	VÝSLEDKY A DISKUSE	49
8.1	CHARAKTERISTIKY NEUPRAVENÉHO ODPADU	49
8.2	STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ANALYZOVANÉHO ODPADU	53
8.2.1	<i>Monolit</i>	53
8.2.2	<i>Drť</i>	56
ZÁVĚR	59
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	61
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	66
SEZNAM OBRÁZKŮ	67

SEZNAM TABULEK	68
SEZNAM PŘÍLOH	69
PŘÍLOHA P I: VÝLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ PEVNOSTI V TLAKU JEDNOTLIVÝCH S/S TĚLES	70
PŘÍLOHA P II: VÝLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ PH VE VÝLUZÍCH JEDNOTLIVÝCH S/S SMĚSÍ	72
PŘÍLOHA P III: VÝLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ KONDUKTIVITY VE VÝLUZÍCH JEDNOTLIVÝCH S/S SMĚSÍ	74
PŘÍLOHA P IV: VÝLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ ROZPUŠTĚNÝCH LÁTEK VE VÝLUZÍCH JEDNOTLIVÝCH S/S SMĚSÍ	76
PŘÍLOHA P V: VÝLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ OBSAHU NIKLU VE VÝLUZÍCH JEDNOTLIVÝCH S/S SMĚSÍ	78
PŘÍLOHA P VI: VÝLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ OBSAHU KADMIA VE VÝLUZÍCH JEDNOTLIVÝCH S/S SMĚSÍ	80

ÚVOD

Problematika životního prostředí, především produkce a následná likvidace odpadů, je v současné době nejčastěji diskutovaným tématem, a to zejména z důvodu hromadění odpadních produktů z výrob, průmyslu, ale i běžného života lidí. Jedná se především o případné exhalace, kumulace a perzistence nebezpečných látek z těchto produktů do všech složek životního prostředí. Z těchto důvodů je stále více důležité zabývat se problematikou likvidace, stabilizace/solidifikace, recyklace nebo následného využití odpadů, a to především zlepšením výrobních technologií či technologických procesů umožňující znovuzpracování či změnu vlastností odpadu pro zamezení jeho rizikovosti pro prostředí s ohledem na ekonomickou stránku věci.

Předmětem zájmu této bakalářské práce je odpad vznikající z výroby nikelnato-kademnatých elektrod do akumulátorů, jež není možno vzhledem k jeho charakteru a obsahu nebezpečných kovů uložit na běžnou skládku nebezpečného odpadu či jej spalovat. Stejný odpad byl již dříve podroben analýze v rámci diplomové práce, jež byla předlohou vzniku této práce z důvodu velkého obsahu kovů jako je nikl, kadmium, železo a také kobalt. Cílem této práce je optimalizace metod a postupů stabilizace/solidifikace zmíněného typu odpadu pomocí vybraných pojiv a jejich následná modifikace, resp. zdokonalení stabilizace vyluhovatelných složek pomocí sorpce hlinitokřemičitany (zeolity), pomocí cementace či ekonomicky dostupnější variantou pomocí úletového popílku, aby bylo zamezeno následnému úniku zbytkových koncentrací nebezpečných složek do prostředí s důrazem kladeným i na ekonomickou výhodnost celého procesu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ODPADY

V našich zemích vlivem konzumního způsobu života neustále roste množství produkovaných odpadů, se kterými je potřeba dále nakládat dle platné legislativy. Kromě recyklace a snahy o následné využívání odpadu jsou nejběžněji používané metody nakládání s odpady spalování a skládkování. V případě skládkování je možné rozlišit několik typů skládek, jednak skládky inertního odpadu (S-IN), skládky ostatního odpadu (SOO1, SOO3), skládky nebezpečného odpadu (S-NO) či skládky komunálního odpadu. V případě spalování je krom spaloven komunálního odpadu běžně využívána také spalovna nebezpečných odpadů především z toho důvodu, že jedině spálením lze odstranit nebezpečnou vlastnost odpadu infekčnost (HP 9). [1, 2, 3]

1.1 Zákon o odpadech (zákon č. 541/2020 Sb.)

Rok 2020 přinesl velké legislativní změny, kdy vzešel v platnost ke 20.12.2020 nový Zákon o odpadech, později nový Zákon výrobcích s ukončenou životností a také úpravy Zákonu o obalech ve znění pozdějších předpisů. Nová legislativa navazuje na směrnice Evropského parlamentu a Rady č. 98/2008, podle které se členské státy zavázaly do roku 2025 recyklovat 55 % komunálního odpadu a do roku 2035 dokonce až 60 %. Česká republika si za cíl stanovila, že do roku 2030 bude recyklovat až 70 % hmotnosti veškerých obalových odpadů. [2, 4]

Přijetí nového zákona bude také doprovázeno aktualizací Plánu odpadového hospodářství ČR, který bude pojednávat o přechodu na principy oběhového hospodářství a zlepšení uplatnění hierarchie nakládání s odpady. Cílem nové legislativy je jasnější definice pojmů a upřesnění cílů, jako je zákaz skládkování do roku 2030. Novou legislativu doplňuje upřesnění definice odpadu podle odstavce 3 písmene c) se má osoba povinnost zbavit movité věci, jež vznikla při výrobě, jejíž prvotním cílem nebylo získání nebo výroba této věci ale není vedlejším produktem podle § 8 odstavce 1 platného zákona o odpadech. V případě pochybností, zda je určitá movitá věc odpadem rozhoduje krajský úřad na žádost vlastníka. Některé věci zůstaly stejné jako v předcházejícím znění zákona, jako například že má každý producent odpadu, pokud odpad sám nezpracovává, povinnost předat svůj odpad pouze do zařízení, které má povolení k nakládání s daným druhem odpadu. Přebírat odpad, mimo odběr vzorku a školní sběr, může pouze provozovatel zařízení pro nakládání s odpady s platným povolením, obec nebo obchodník. [2, 4]

Základním principem zákona také zůstává, že každý je při své činnosti povinen předcházet a omezovat vznik odpadů a jejich nebezpečných vlastností. Původcem odpadu je každý, při jehož činnosti vzniká odpad a nově se může původcem odpadu stát i fyzická osoba nepodnikající. Původce je stále povinen zařadit svůj odpad podle jeho skutečných vlastností do jedné z dvaceti kategorií uvedených v katalogu odpadů a přidělit mu tak šestimístné katalogové číslo. [2, 4]

Nově také vzniká povinnost revize povolení zařízení pro nakládání s odpady, a to každých 6 let ode dne získání tohoto povolení a revizní zprávu je potřeba předložit krajskému úřadu, který ji musí schválit. Další novinkou zákona je pojem soustředování odpadů, a to pouze za splnění podmínek pro zajištění ochrany životního prostředí a zdraví lidí. [2, 4]

Od roku 1.1.2030 vzejde v platnost zákaz skládkování odpadů s výhřevností vyšší než 6,5 MJ/kg v sušině a s biologickou stabilitou AT4 10 mg O₂/g sušiny. Od téhož roku vzroste také sazba za ukládání odpadu na skládku z aktuálních 800 Kč/tunu na 1850 Kč/tunu. Novinkou je také přísný zákaz mísení nebezpečných odpadů s jakýmikoliv jinými odpady či materiály. Mísení s ostatními odpady je povoleno pouze v zařízení, které slouží k úpravě, využití nebo odstranění odpadu a je v souladu s nejlepšími dostupnými technikami (BAT). Limitní hodnoty a kritéria pro hodnocení nebezpečných vlastností odpadů jsou uvedeny v příloze č. 2 vyhlášky č. 8/2021 Sb. Co se týče evidence a ohlašování odpadů je limit produkce nebezpečných odpadů ze 100 kg/rok navýšen na 600 kg/rok a pro ostatní odpady zůstala hranice na stálých 100 tunách za rok. [2, 4]

1.2 Vyhláška č. 273/2021 Sb. O podrobnostech nakládání s odpady

Vyhláška specifikuje podmínky pro následné nakládání s odpady, a kromě jiného i kritéria pro jejich uložení na příslušný typ skládky. Předmětem našeho zájmu je příloha č. 10 ke zmíněné vyhlášce, která pojednává o vyluhovatelnosti odpadu a o zařazení do tříd vyluhovatelnosti. Limity nejvyšších přípustných ukazatelů obsažené v této příloze pod písmenem b) charakterizují výluh tvořený (dle písmene a)) tělesem odpadu pevné konzistence, které je upraveno dle některého ze způsobu vymezeném pod kódem D9, především však metodami cementace, vitifikace, bitumenace či zatavením do síry. Laboratorní vzorek musí být však pro přípravu výluhu zhotoven ve tvaru válce o průměru 4 cm a hmotnosti (100 ±10) g a vyluhován celý bez drcení. [5]

Tabulka 1 Nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti [5]

Výluhová třída	I	IIa	IIb	III
DOC [mg/l]	50	80	80	100
Jednosytné fenoly [mg/l]	0,1			
Chloridy [mg/l]	80	1500	1500	5000
Fluoridy [mg/l]	1	30	15	50
Sírany [mg/l]	100	3000	2000	5000
As [mg/l]	0,05	2,5	0,2	2,5
Ba [mg/l]	2	30	10	30
Cd [mg/l]	0,004	0,5	0,1	0,5
Cr celk. [mg/l]	0,05	7	1	7
Cu [mg/l]	0,2	10	5	10
Hg [mg/l]	0,001	0,2	0,02	0,2
Ni [mg/l]	0,04	4	1	4
Pb [mg/l]	0,05	5	1	5
Sb [mg/l]	0,006	0,5	0,07	0,5
Se [mg/l]	0,01	0,7	0,05	0,7
Zn [mg/l]	0,4	20	5	20
Mo [mg/l]	0,05	3	1	3
Rozpuštěné látky [mg/l]	400	8000	6000	10000
pH [-]	≥6		≥6	

1.3 CFR 40 268.48 (Universal treatment standard)

Limity nebezpečných složek pro odpadní a neodpadní vody jako regulace kontaminace nebezpečnými látkami do prostředí jsou zahrnuty v kodexu federálních předpisů Spojených států (CFR). Limitní hodnoty jsou v souladu se standardy pro nakládání s nebezpečnými odpady, jak je definováno v §268.2 (i) a nesmí být tedy překročeny. Limitní hodnoty TCLP pro nikl činí 11 mg/l a pro kadmium 0,11 mg/l. [6]

1.4 ČSN EN 196-1 část 1: Stanovení pevnosti

Uvedená část normy pojednává o metodách stanovení pevnosti v tlaku, resp. v tahu za ohybu malty zhotovené z cementu. Tato norma je běžně používána pro cementy pro obecné použití a další materiály, jejichž normy odkazují na tuto metodu, ale není vhodná pro cementy s velmi krátkou počáteční dobou tuhnutí. Metoda slouží především k ověřování, zda-li pevnost v tlaku odpovídá předpisu použitého cementu a také pro kontrolu s referenčními materiály, jako je například cement značený 42,5, což vyjadřuje mezní hodnotu, nad kterou by se měla pohybovat pevnost v tlaku (> 42,5 MPa) výsledného cementového tělesa. [7]

2 STABILIZACE A SOLIDIFIKACE ODPADŮ

První volbou při řešení problematiky odpadů je v každém případě uzpůsobení procesů a postupů pro zmenšení či minimalizaci jejich produkce. Pokud není možno tato omezení aplikovat anebo jsou nedostačující, je třeba začít zvažovat případnou recyklaci složek odpadu, jeho částí, popřípadě odpadu jako celku. Poslední věc, kterou je možno s odpadem před jeho uložením na skládku či procesem spalování udělat, je jeho stabilizace/solidifikace (S/S), tedy zvýšení jeho bezpečnosti resp. „neutralizace“ či „zneškodnění“ složek, které mohou být z odpadu, vlivem podmínek prostředí uvolněny a sloužit jako kontaminanty všech složek životního prostředí jako je například voda, půda nebo ovzduší. [8]

2.1 Stabilizace

Proces stabilizace je založený na fyzikálně-chemických procesech jako je například sorpce nebezpečných látek na vhodnou porézní matici, anebo soubor chemických reakcí sloužících k docílení tvorby méně nebezpečných a těkavých produktů doprovázených někdy tvorbou stálých matic tzv. solidifikátů, jejichž charakteristika je uvedena v následující kapitole. [9]

2.2 Solidifikace

Jedná se o soubor procesů míchání odpadů s různými druhy pojiv nebo plniv jejichž vlivem dojde ke změně fyzikálně-chemických vlastností příslušného odpadu, resp. k převedení nebezpečné formy na formu stálou a vhodnou k případnému skládkování s vidinou zamezení jakékoliv interakce nebezpečných složek, které jsou v odpadu obsaženy, s okolním prostředím. [9]

Způsoby solidifikace předpokládají interakci solidifikovaného polutantu s činidlem za vzniku inertního enkapsulátu, který je již možno uložit na skládku také z důvodu lepší manipulace se solidifikátem. Pojiva, resp. solidifikační činidla, mohou být jak anorganické (vápno, silikáty, cement...) tak organické (asfalt, polyestery, epoxidy...) povahy, a to je také jeden z faktorů na základě kterého lze tyto procesy dělit. [8]

2.3 Běžné metody stabilizace/solidifikace

2.3.1 Cementace

Je proces, při kterém se tuhý nebo kapalný odpad mísí s vhodnou směsí cementu a případně složky, která zpomalí tuhnutí této směsi. Cement má běžně solidifikační účel, ale v závislosti

na svém složení může sloužit i ke stabilizaci některých složek odpadu. Po smísení cementu s vodou dochází k jeho tunutí za vzniku amfoterních hydratovaných sloučenin obsažených křemičitanů (C-A-S-H fáze) a uhličitanů. Nespornou výhodou je, že je možno provádět cementaci přímo ve formách, usnadnit tak následnou manipulaci a skládkování odpadu a také se jedná o poměrně jednoduchý a nenáročný proces. Nevýhodou této metody je nekompatibilita cementové směsi s některými organickými látkami a také některými anorganickými solemi (Cu, Zn...). Cementace však nachází velké uplatnění v metalurgii a kalovém hospodářství při likvidaci odpadů těžkých kovů, které dávají se složkami cementu nerozpustné sloučeniny. [1, 8, 9]

Na základě obsahu slínku lze cementy rozdělit na portlandský, portlandský směsný, vysokopecní, pucolánový a směsný běžně označované jako CEM I-V [10] nebo podle obsahu speciálních přísad jako například hořečnato-fosfátový cement (MPC) [11]

2.3.2 Energosádrovec

Jedná se o odpadní produkt mokrého odsiřování plyných zplodin a obsahuje velké množství dihydrátu síranu vápenatého ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), popílku i nezreagovaného vápence (CaCO_3). Používá se ke snížení vyluhovatelnosti nežádoucích látek z odpadu na skládkách, ale je méně odolný vůči vlivům prostředí. [1, 8, 9]

2.3.3 Pálené vápno

Oxid vápenatý (CaO) tvoří při reakci s vodou hydroxid vápenatý, který se vlivem vzdušného oxidu uhličitého (CO_2) rychle mění na tuhý, nerozpustný uhličitan vápenatý (CaCO_3) a tak dobře solidifikuje odpad. Solidifikace oxidem vápenatým je velmi využívaná v kalovém hospodářství u kalů s obsahem těžkých kovů, ale je méně odolná vůči vlivům vlhkosti prostředí. [1, 8, 9]

2.3.4 Vitřifikace

Je proces solidifikace odpadu ve skle, tedy mísení odpadu s křemičitany a uhličitanými a jejich roztavení za vysoké teploty do podoby skla. Ke správnému procesu vitřifikace je zapotřebí velký obsah křemičitanů a pro zvýšení odolnosti lze vytvořit i borosilikátové sklo, které více odolává teplotě i chemikáliím. Nevýhodou tohoto procesu je vysoká energetická náročnost v důsledku potřeby vysoké teploty a také není vhodný pro odpady, které obsahují složky zabraňující tavení a následné tvorbě skla. Naopak výhodou je vysoká odolnost solidifikátu a

také zmenšení jeho objemu vlivem spálení organických látek vysokou teplotou a zakoncentrování některých složek. [1, 8, 9]

2.3.5 Bitumenace

Jedná se o metodu S/S založenou na používání asfaltu (bitumenu), pomocí kterého je odpad neprodyšně enkapsulován. Asfalt používaný k bitumenaci je především získáván z destilačního zbytku při frakční destilaci ropy, ale je možné ho nalézt i v přírodě. Bitumenace je oproti cementaci méně využívána, a to například z důvodu vyšších pořizovacích nákladů či kvůli náročnější manipulaci, při které je potřeba asfalt před mísením s odpadem zahřívát na vysoké teploty (cca 180 °C). Nejvíce je tato S/S metoda využívána k úpravě nízkoaktivních radioaktivních solí z chladicí vody jaderných elektráren. Modernější alternativou je využívání vodných asfaltových emulzí (**kapitola 2.4.3.**), při jejichž použití není třeba pojivo zahřívát. [1]

2.4 Další a speciální metody stabilizace/solidifikace

2.4.1 Stabilizace/solidifikace pomocí popílku

Hlavní podstatou této metody je využití popílku z fluidního spalování uhlí jako možnou látku, která je schopná zneškodnit některé nebezpečné látky. Popílek se totiž vykazuje poměrně velkou neutralizační kapacitou, schopností vázat značné množství vody a také schopností samovolně tuhnout po přidavku vody bez potřeby obsahu dalších přídatných činidel. [12]

Procesem fluidního spalování získává popílek řadu kýžených vlastností, ať už je to sorpční struktura a povrch vytvořený vlivem menší provozní teploty (850 °C) nebo také již zmíněná neutralizační kapacita, která je zapříčiněna obsahem látek tvořených přidavkem mletého vápence jako složky neutralizující případné vznikající spaliny s obsahem oxidu siřičitého. Uhlíčitan vápenatý se přidává v nadbytku oproti vypočtenému množství na síru, a proto produkt vznikající při odsiřování obsahuje zbytkové množství nerozloženého CaCO_3 , CaSO_4 , CaO a další látky, které jsou hlavním důvodem využití popílku jako pojiva S/S [13]. Popílek je tedy vhodným S/S činidlem pro velmi kyselé odpady a odpady s obsahem velkého množství vody, jen je třeba při procesu S/S využít někdy i dvojnásobné množství popílku oproti jiným S/S činidlům (tím roste i hmotnost výsledného solidifikátu); popílek je však jako odpadní produkt mnohdy ekonomicky výhodnější a výsledný solidifikát se vykazuje lepšími vlastnostmi. [12]

2.4.2 Stabilizace/solidifikace pomocí silikonových polymerů

Silikonové polymery se skládají především z křemíku, uhlíku, vodíku, kyslíku, případně dalších složek a mezi nejznámější patří polydimethylsiloxany. Používání těchto látek při solidifikaci je výhodné pro jejich vysokou elasticitu, hydrofobicitu a chemickou odolnost, odolávají také vlivu UV záření a jsou netoxické. Solidifikaci odpadu silikonovými polymery lze provést makroenkapsulací, kdy se odpad obalí vrstvou polymeru zabraňujícího přístupu vlhkosti a úniku látek do prostředí, nebo mikroenkapsulací, při které se polymer mísí s odpadem a tvoří odolnou a stabilní matici [14]. Tento způsob S/S je vhodný například pro odpady s obsahem těžkých kovů, což bylo prokázáno například ve studii Miller a kol., ve které pomocí tohoto pojiva upravovali odpad s obsahem chromu [15].

2.4.3 Asfaltové emulze

Princip solidifikace pomocí asfaltových emulzí spočívá v tom, že připravená emulze uzavře, tzv. enkapsuluje, a naváže odpad do stabilní nepropustné matrice, kterou lze připravit i za studena a je tedy energeticky nenáročná. Nevýhodou asfaltových emulzí je jejich nízká stabilita při jejich dlouhodobém skladování a také dochází k oddělování kapalné fáze, kterou je potřeba přechistit, a proto se tyto emulze musí připravovat poměrně čerstvé. Asfaltové emulze jsou ale pro svou vysokou účinnost hojně používané především k solidifikaci odpadů kontaminovaných těžkými kovy jako mohou být zbytky munice. Také k zneškodnění kontaminace ropou, perzistentními organickými polutanty či odpad z výroby NiCd akumulátorů. [1, 8, 9, 16]

2.4.4 Přídavek sorbentu – zeolity

Zeolity jsou krystalické a hydratované hlinitokřemičitany vápníku, sodíku, draslíku i hořčíku. Mohou být přírodní (cca 30 typů) nebo syntetické, v současné době existuje více než 200 různých zeolitů. Hojně se využívají například pro úpravu pitných vod, nesmí však přirozeně ve své struktuře obsahovat toxické kovy [17]. Dále je možné využít zeolity jako pro životní prostředí šetrnější náhradu polyfosforečnanů v pracích prostředcích, kde se využívá jejich schopnosti výměny iontů Ca a Mg za Na [18] a na další velkou spoustu aplikací, jakožto i na sorpci toxických kovů z půd či jako přísada do pojiv při S/S, ve kterých slouží jako sorbent pro lepší fixaci polutantů v matici. Příkladem využití může být studie A. Shanableh a kol., ve které bylo zjištěno, že přidavkem 25 % zeolitu ke kontaminované modelové půdě s koncentrací 500 mg/kg Pb dochází k retenci olova až o 97 %. Dle zmíněné studie není tato metoda příliš vhodná pro matrice obsahující více složek, jelikož obecně platí,

že olovo se na zeolity váže lépe než jiné kationty a dále je efektivita sorpce definována následující řadou: $\text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{H}^+$ [19]. Principem sorpce je selektivní výměna kationtů za jiné, které udržují elektronegativní strukturu zeolitu. Každý typ zeolitu má charakteristickou selektivitu pro vybrané kationty, ale jeho schopnost kationtové výměnné kapacity lze definovat celkovou kationtovou výměnnou kapacitou (CEC), pro kterou je možné jako standard využít amonné ionty a vyjádřit tak CEC zeolitu jako $\text{mg NH}_2^+/\text{g}$ zeolitu (nemělo by činit méně než $1,2 \text{ mg NH}_2^+/\text{g}$). [17]

3 NIKELNATO-KADEMNATÉ ELEKTRODY DO AKUMULÁTORŮ

Hlavní složkou kladné elektrody je hydroxid nikelnatý a záporné hydroxid kademnatý $[\text{Cd}(\text{OH})_2]$. Krom těchto složek obsahují elektrody další vodivé složky, nosný skelet a proudový kolektor. Elektrolytem nikelnato-kademnatých akumulátorů bývá většinou vodný roztok hydroxidu draselného (KOH) a je nasazen na nosiči, tzv. separátoru, který je vložen v prostoru mezi elektrodami. Akumulátory mohou být vyráběny klasicky jako elektrody v roztoku elektrolytu anebo jako hermetizovaný akumulátor používaný například do vrtaček. Při procesu nabíjení se na kladné elektrodě hydroxid nikelnatý mění na trojmocný oxid nikelnatý (Ni^{2+} přechází na Ni^{3+}) a na záporné elektrodě se hydroxid kademnatý mění na kovové kadmium. Proces probíhá do plného nabití elektrod a při jejich přebíjení začne docházet k rozkladu elektrolytu, tedy k elektrolýze vody a vývoje plynného kyslíku a vodíku. [20]

Oproti jiným typům baterií mají NiCd akumulátory nespornou výhodu v tom, že mají delší životnost, mohou být skladovány vybité, dobře pracují za nízkých teplot a jsou odolnější vůči přebíjení. Naopak nevýhodou těchto akumulátorů je vyšší cena, toxicita niklu a kadmia a postupné znehodnocování roztoku elektrolytu vzdušným oxidem uhličitým (CO_2). [20]

3.1 Výroba elektrod akumulátorů

Elektrody akumulátorů se skládají ze dvou skupin desek, kladných $[\text{Ni}(\text{OH})_2, \text{NiOOH}]$ a záporných $[\text{Cd}(\text{OH})_2]$. Zmíněné aktivní složky jsou umístěny ve formách tvořených perforovanými ocelovými pásy, které jsou mechanicky spojeny, oříznuty do požadovaného tvaru a slisovány do finální podoby desky. Výsledná deska se vyznačuje velkou pevností a ocelová forma zaručuje, že nebude docházet k nechtěnému zvětšování elektrod. Připravené elektrodové desky se zapojí do sestavy a umístí se do pouzdra s alkalickým elektrolytem, který s ocelí nereaguje, a proto nedochází ke vzniku koroze, která by snižovala životnost akumulátoru. [21]

3.2 Likvidace a recyklace

NiCd akumulátory jsou díky zákonu č. 542/2020 Sb., o výrobcích s ukončenou životností, a zákonu o obalech zpětně vráceny výrobcí díky kolektivnímu systému (např. ECOBAT) a následně jsou recyklovány a v maximální míře opětovně využity. [22]

Recyklace akumulátorů se provádí ve více fázích, prvně se zbaví elektrolytu, následně jsou niklové desky prodávány přímo do kovohutí (vzhledem k jejich poměrně vysokému obsahu

železa a niklu). Kaly, usazené v obalech akumulátorů jsou vzhledem k velkému obsahu niklu a kadmia propírány kyselinou sírovou, vodou a po granulaci následně recyklovány stejně jako železný šrot. Elektrody jsou opláchnuty vodou a následně zpracovány za redukčních podmínek v retortové peci při teplotě 850°C. Při tomto pyrometalurgickém procesu vzniká určité množství plynného kadmia, které zpětně kondenzuje a je následně rafinováno a využito pro další výrobu Cd desek. Uzavřené NiCd akumulátory jsou dávkovány celé do retortové pece při oxidačním prostředí za teplot v rozmezí 400–500 °C a případné zplodiny z plastových hmot jsou dospalovány při teplotě 900°C. Po dokončení pyrometalurgického procesu v retortě zůstává tuhý zbytek s obsahem niklu až 30 % a je následně opět využitelný.

[23]

4 CHARAKTERISTIKA A VLASTNOSTI HLAVNÍCH SLOŽEK

4.1 Nikl

Nikl je na vzduchu stálý, měkký, stříbrolesklý kov. Vlivu kyselin odolává více než železo, ale vlivem koncentrované kyseliny dusičné také pasivuje. V přírodě se nikl vyskytuje v podobě rud i nerostů a dle předpokladů spolu se železem tvoří zemské jádro. Nikl lze použít například jako katalyzátor, přísadu do ocelí, součást akumulátorů či ke galvanickému pokovování. [24]

4.1.1 Toxicita niklu

Nikl do prostředí uniká nejčastěji z kovohutí či při spalování nekvalitních olejů nebo uhlí a má lokálně dráždivý účinek působí kožní záněty, tzv. niklový svrab. Je také velmi toxický pro vodní organismy a jeho nikelnaté soli jsou karcinogenní, teratogenní a mutagenní. Mimořádně toxickou sloučeninou je tetrakarbonyl nikl, jehož biotransformací vzniká doposud neznámá sloučenina, která poškozuje centrální nervový systém a cévy. [25]

4.2 Kadmium

Kadmium je na vzduchu stálý, měkký a velmi kujný kov, který se v přírodě vyskytuje ve formě sulfidu kademnatého a doprovází zinkové rudy. Vůči roztokům zásad je nereaktivní a v kyselinách se rozpouští za vývoje plynného vodíku. Při spalování hoří červeným plamenem za vzniku oxidu kademnatého (CdO). Používá se především na výrobu lehce tavitelných slitin, kadmiové žlutě, a především na výrobu kademnato-nikelnatých akumulátorů. [24]

4.2.1 Toxické vlastnosti kadmia

Kadmium i jeho sloučeniny jsou jedovaté a toxické pro všechny buňky a hromadí se hlavně v ledvinách a játrech. Nejčastějšími zdroji kadmia jsou průmysl, kovohutě, ale i kouř. Jeho akutní otrava se projevuje průjmami, závratěmi, bezvědomím a následnou smrtí. Chronická otrava má ovšem nespécifický průběh, jedním z důsledků může být hubnutí, kašel, žloutnutí kůže, lemu zubů, celkové vyčerpání případně až smrt. Dalšími důsledky chronické otravy kadmii může být teratogenita či karcinogenita (jak ilustruje karcinom na obrázku 1). [25] Nejznámější ekologickou katastrofou, ve které figurovalo kadmium, byla tzv. Itai-Itai, která se stala v Japonsku přibližně kolem roku 1960, kdy došlo ke chronické otravě zdejšího obyvatelstva kadmiiem důsledkem vypouštění odpadů z těžebních závodů do řek, ze kterých

následně obyvatelé brali vodu na zavlažování. Kadmium způsobovalo inhibici sulfohydrolytických enzymů, tím způsobovalo selhání ledvin a celkovým nedostatkem minerálů došlo až k měknutí kostí, které bylo doprovázeno silnými bolestmi. [25]

4.3 Železo

Železo se v čistém stavu vyskytuje jako stříbrolesklý, měkký, kujný a dobře tažný kov. Jedná se o hlavní složku zemské kůry a je jedním z nejdůležitějších kovů, který člověk využívá. Vlivem vlhkosti a vzdušného kyslíku podléhá korozi, proti které je možné jej ochránit pokovováním inertním kovem, popř. nátěrem či plastovým potahem. Po stránce reaktivity je železo za vyšších teplot reaktivní téměř se všemi prvky, ve zředěných roztocích kyselin se rozpouští za vzniku vodíku, s koncentrovanou kyselinou sírovou nereaguje. Železo je také důležitým biogenním prvkem a je tedy vázáno v živých organismech (hemoglobin), má také silně feromagnetické vlastnosti. [24]

Výroba surového železa je procesem probíhajícím ve vysoké peci redukcí oxidů železa uhlíkem nebo oxidem uhelnatým. Železo má širokou škálu využití, lze jej využít například v podobě litiny na výrobu kamen, radiátorů a ve formě oceli jako konstrukční materiál či materiál na výrobu nástrojů a součástek. [24]

4.3.1 Toxické vlastnosti železa

Železnaté i železité soli jsou ve vyšších dávkách toxické, a to zejména pro děti, u kterých může způsobovat například gastritidu. Chronická otrava se může vlivem dlouhodobé inhalace projevit ukládáním sloučenin železa v plicní tkáni s následným vznikem fibrózy. Konkrétně oxidy při inhalaci dráždí dýchací cesty a způsobují tzv. horečku slévačů, chloridy a dusičnany mají leptavé či dráždivé účinky a například zelená skalice po požití dráždí žaludeční sliznici, může poškodit játra a ve vyšších dávkách i způsobit smrt. [25]

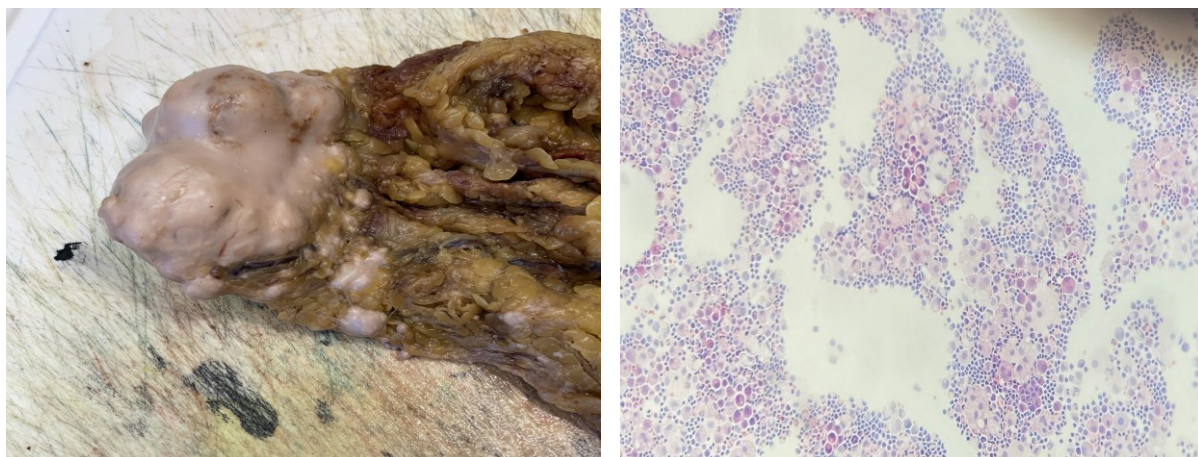
4.4 Kobalt

Kobalt lze popsat jako ocelově šedý, na vzduchu stálý, tvrdý a pevný kov. Odolává vlivu vlhkosti, některých neoxidujících kyselin a tvoří mnoho koordinačních sloučenin. V přírodě se kobalt vyskytuje ve formě sulfidů, arsenidů a většinou doprovází rudy některých jiných kovů. Vyrábí se z rud jejich pražením za vzniku oxidu, ze kterého se aluminotermicky nebo vlivem vodíku získává kobalt. Uplatnění kobalt nalezne v široké škále věcí jako je například

výroba magnetů, žáruvzdorných slitin, díle v průmyslu barev silikátů a jeho izotop k ozařování zhoubných nádorů. [24]

4.4.1 Toxické vlastnosti kobaltu

Kobalt má ve vyšších dávkách toxický účinek, kumuluje se v organismu, snižuje funkci štítné žlázy a je toxický pro myokard. Dále je kobalt potenciální karcinogen, jelikož jeho sloučeniny vyvolávají nádory zvířat a mají pravděpodobně i karcinogenní účinek na člověka. [25]



Obrázek 1 Ilustrační fotografie karcinomu (vlevo) a nádorových buněk v cytologickém preparátu pleurálního punktátu obarvenému barvením hematoxylin-eosin (vpravo) [26]

5 STUDIE S/S ODPADŮ S OBSAHEM TOXICKÝCH KOVŮ

5.1 Stabilizace/solidifikace Ni, Cd odpadu pomocí asfaltových emulzí

V rámci své diplomové práce se stejným typem odpadu již dříve zabýval J. Bartůnek, který pro úpravu odpadu zvolil S/S pomocí různých kationaktivních a anionaktivních vodných asfaltových emulzí. V rámci práce sestavil postup čtyřfázové enkapsulace odpadu anionaktivní asfaltovou emulzí Latexfalt, díky které se s hodnotami vyluhovatelnosti TCLP u testovaných těles dostal u niklu z hodnot 1235 mg/l až na 0,071 mg/l a v případě kadmia z koncentrace 2750 mg/l až na 0,107 mg/l. Výsledné hodnoty dosahovaly hodnot nižších, než je limit US EPA, a jedná se tedy o velmi účinný způsob S/S odpadu tohoto charakteru. [16]

5.2 Stabilizace/solidifikace odpadů s obsahem niklu

Metodami S/S odpadu s obsahem niklu se zabývali ve studii Yan Tao a kol., ve které se pomocí směsi MgO a KH_2PO_4 pokoušeli o snížení míry vyluhování niklu a o zvýšení pevnosti připraveného tělesa. Výsledky TCLP testu ukázaly, že již u nízkých poměrů pojivové směsi a odpadu dochází k výraznému snížení koncentrace niklu (retence až 99,8 %) ve výluhu a zvýšení rychlosti růstu pevnosti, nicméně výsledná pevnost v tlaku tělesa klesá s rostoucím obsahem niklu. [27]

Další studií zabývající se odpadem s obsahem niklu byla práce V. Pinarlı a kol. ve které byla testována S/S odpadního fosfátového kalu pomocí portlandského cementu a popílku. Z výsledků je patrné, že přidavkem 95 % cementu k 5 % odpadního kalu došlo ke snížení koncentrace niklu v TCLP výluhu z 22,7 mg/l na 0,4 mg/l. Naopak při částečné náhradě cementového pojiva popílkem se vyluhování niklu podařilo snížit jen o 50 %. [28]

5.3 Stabilizace/solidifikace odpadů s obsahem kadmia

Studie zahrnující možnosti S/S odpadu s obsahem kadmia pomocí hořečnato-fosfátového cementu zpracované týmem He Yuanlijn a kol. pojednává o tom, že při nízkých poměrech odpadu ku cementu se zvyšuje výsledná hodnota pevnosti v tlaku, naopak vyšší poměr odpadu ku cementu snižuje výslednou hodnotu pevnosti (všechny směsi vykazovaly velmi krátkou dobu tuhnutí). Dále byla studována koncentrace kadmia ve vyluzích připravených

směsí, která činila již po jednom dni 0,463 mg/l a s poklesem poměru odpadu ku poživu klesal i obsah kadmia ve výluhu. [29]

Následující studií je práce Shejiang Liu a kol., která ke S/S půdy s obsahem kadmia využívá thiomocovinoformaldehydovou pryskyřici (WTF), která vykazuje díky tvorbě trojrozměrných síťových struktur příznivý vliv na retenci kadmia. Vyluhovací testy dokázaly, že až 94 % Cd v půdě s přídatkem WTF přešlo z kyselé rozpustné formy na formu nerozpustnou. Při přídatcích WTF do půd byl také sledován vliv pryskyřice na biologickou rovnováhu v půdě a bylo dokázáno, že oproti jiným remediačním činidlům je její vliv výrazně menší. [30]

6 POUŽITÉ INSTRUMENTÁLNÍ METODY

6.1 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Principem metody je sorpce vhodného elektromagnetického záření atomy v plynném stavu. Podmínkou sorpce záření je, že:

$$E_1 - E_0 = \frac{hc}{\lambda_1} \quad /1/ \quad E_2 - E_0 = \frac{hc}{\lambda_2} \quad /2/$$

Kde:

E_0 ... energie základní hladiny

$E_{1,2}$... energie excitovaných hladin.

Jako zdroj záření je nutno použít prvek, který chceme stanovit. Ten emituje záření požadovaných vlnových délek. Bude probíhat sorpce pouze části záření, a to toho, které odpovídá rezonančním čarám. Je mnohem méně čar rezonančních než emisních, proto je mnohem jednodušší a je vybrána pouze čára, pro kterou je absorpce záření největší. Měřenou veličinou je absorbance, která je dle Lambertova-Beerova zákona přímo úměrná koncentraci stanovované složky, proto je možno využít metody kalibrační přímky. [31, 32]

6.1.1 Instrumentace

Zdrojem záření může být například výbojka s dutou katodou, která je tvořena dutým válečkem stejného kovu jako je stanovovaná složka, anodou může být drát vyrobený například z wolframu nebo molybdenu. Lampa plněná vzácným plynem (argon) pod napětím tvoří doutnavý náboj ionizovaných atomů vzácného plynu, které napadají kov. Atomy kovu se vlivem srážek deexcitují a tím vyzařují záření potřebných vlnových délek. Katoda uvnitř výbojky může být složena až ze tří prvků, to však vede k nestabilitě emisních charakteristik. [31, 32]

Atomizátor jako zařízení k převedení vzorku do stavu volných atomů je charakteristický dostatečně vysokou teplotou potřebnou k atomizaci. Prvním typem může být plamenový atomizátor, který funguje na principu ultrazvukového rozprašování nebo pneumatického zmlžování vzorku. Vzorek ve formě aerosolu je ve směsi s oxidovadlem a topným plynem vháněn do plamene. Dalším typem je elektrotermický atomizátor, kterým je grafitová trubice vyhřívána elektrickým proudem a uvnitř ní prochází záření. Vzorek je možno umístit na stěnu trubice anebo na nosnou platformu, která je umístěna v ochranné atmosféře tvořené

inertním plynem. Teplotní program má tři fáze, kterými jsou sušení, žíhání a atomizace, kdy dojde k odpaření rozpouštědla a matrice pro odstranění nežádoucích vlivů. Plamenová atomizace je charakteristická stálým signálem, ale elektrotermická atomizace se vykazuje přechodným pulzovým signálem. [31, 32]

Jako monochromátor, tedy zařízení pro rozklad polychromatického záření na monochromatické, slouží v přístroji pro AAS mřížka a jako detektor zde lze použít fotonásobič. Atomové absorpční spektrometry jsou konstruovány jako jednopaprskové či dvoupaprskové přístroje. [31, 32]

6.1.2 Analytické využití

Metoda atomové absorpční spektrometrie je využívána k elementární kvantitativní analýze kovů ve velmi nízkých koncentracích (mg až ng v určitých případech i pg). Metodu lze využít pro přibližně 60 prvků periodické tabulky a zpracovat metodou kalibrační přímky či metodou standardního přídatku. Metoda je často využívána například ve vodárenství pro analýzy vod, v potravinářství pro stanovení obsahu olova a kadmia v brokolici [33], obsahu arsenu v rýži [34] či Cd, Pb, Cu nebo Zn v medu [35], zdravotnictví anebo také ke sledování obsahu těžkých kovů ve všech složkách životního prostředí. [31, 32]

6.2 Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)

Ionizací atomů vzorku primárním rentgenovým zářením dochází k zaplňování mezer po uvolněných elektronech elektrony z vyšších slupek a důsledkem toho vysílají rentgenové záření, které je pro ně charakteristické. Přechodem na základní energetické hladiny dochází k luminiscenci a pokud nastane rychle, jedná se o fluorescenci. Zdrojem rentgenového záření je rentgenová lampa, která vyzařuje primární rentgenové záření na pevný vzorek, který budí sekundární záření, a to poté vstupuje do monochromátoru (ohnutý krystal, např. fluorid lithný). Monochromátor tvořený krystalem funguje na principu difrakce rentgenového záření, kdy se paprsek odráží na krystalových rovinách, odražené paprsky se setkávají a interferují spolu. Při setkání paprsků ve fázi dojde k jejich zesílení v závislosti na vlnové délce, mezi rovinné vzdálenosti krystalu a úhlu, který svírá paprsek s rovinou krystalu. [31, 32]

6.2.1 Detektory rentgenového záření

Jako detektor je možno využít plynové detektory, které pracují na principu ionizace plynu vstupujícím rentgenovým zářením. Uvnitř detektoru jsou umístěny dvě elektrody a okolní

prostor je naplněn detekčním plynem (Kr, He...) a zhasacím plynem (methan). Účinkem fotonu je z detekčního plynu vyražen elektron a zhasací plyn vede k rekombinaci detekčního plynu na neutrální atom, což zabraňuje lavinové ionizaci. Dalším typem detektoru jsou tzv. scintilační detektory, které slouží k detekci gama a krátkovlnného rentgenového záření a jsou tvořeny jodidem sodným aktivovaným thaliem. Posledním z nejpoužívanějších detektorů jsou polovodičové detektory, ve kterých je přímo přivedeno napětí na krystal, na kterém se tvoří pozitivní a negativní zóny, které vodivě spojí dopadající rentgenové záření. Polovodičové detektory pracují za velmi nízkých teplot a je potřeba je proto chladit kapalným dusíkem, aby nevznikaly nosiče náboje tepelnou cestou ale pouze vlivem fotonů. [31, 32]

6.2.2 Analytické využití

XRF je metoda hojně využívaná pro kvantitativní i kvalitativní analýzu prvků s protonovým číslem 11 a vyšší. Využití této metody je univerzální díky svému nedestruktivnímu účinku a nalezne uplatnění v metalurgii, strojírenství, zdravotnictví a pro monitoring složek životního prostředí. Testovány jsou především vzorky pevné, ale lze analyzovat i vzorky kapalné, a to buď prostřednictvím speciálních kyvet nebo nanesením na chromatografický papír. [31, 32]

6.3 Ultrafialová a viditelná spektrometrie

Principem ultrafialové a viditelné (UV/VIS) spektrometrie je absorpce záření v rozmezí vlnových délek 200–800 nm roztoky molekul. Při absorpci záření dochází v molekulových orbitalech k excitaci valenčních elektronů, a proto jsou UV/VIS spektra základem elektronových spekter. Ze dvou atomových orbitalů vznikají dva molekulové orbitály, z nichž jeden má nižší energii než původní orbital a je nazýván vazebný, druhý nazývaný antivazebný orbital (označován hvězdičkou) se naopak vyznačuje vyšší energií oproti původnímu orbitalu. Přechod elektronu mezi orbitály je způsoben absorpcí energie, která musí odpovídat energetickému rozdílu vazebného a antivazebného orbitalu. [31, 32]

Podstata stanovení spočívá v měření intenzity monochromatického záření, které se při průchodu vzorkem (umístěn v kyvetě) částečně absorbuje a pomocí vhodného detektoru se vyjádří hodnota transmitance definované jako relativní část prošlého záření, sestávajícího se z poměru prošlého ku dopadajícímu zářivému toku (často uváděna v procentech). [31, 32]

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} \cdot 100 [\%] \quad /3/$$

Kde:

ϕ_0 ... dopadající zářivý tok [-]

ϕ ... zářivý tok prošlý vzorkem [-].

Běžnější a v dnešní době hojně používaná je hodnota absorbance (dříve extinkce), které odpovídá hodnota záporného dekadického logaritmu transmitance. Hodnota absorbance roste, když roste absorpce záření vzorkem a pro praktické měření je vhodné, když hodnota absorbance nepřekračuje hodnotu 1. Absorbance je přímo úměrná koncentraci stanovovaného analytu ve vzorku a tloušťce sorpční vrstvy, řídí se tedy dle Lambert-Beerova zákona definovaného následujícím předpisem [31, 32] :

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l \quad /4/$$

Kde:

l ... délka absorpční dráhy [cm]

c ... látková koncentrace analytu [mol/l]

ε_{λ} ... molární absorpční koeficient (charakteristický pro každou látku) $[\frac{dm^3}{mol \cdot cm}]$.

6.3.1 Instrumentace

Přístroje měřící absorbanci se nazývají spektrofotometry a mohou být konstruovány jako jedno i dvou paprskové. Každý spektrometr se sestává ze základních částí jako je zdroj polychromatického záření, optická soustava zrcadel, monochromátor, kyveta se vzorkem a detektor. [31, 32]

Zdrojem polychromatického záření bývá většinou pro UV oblast deuteriová lampa, naopak pro viditelnou oblast se volí wolframová či halogenová zářivka. Monochromátor, který polychromatické záření dělí na monochromatické, bývá většinou mřížka (dříve hranol), která soustavou vrypů dokáže selektovat požadovanou vlnovou délku. Vzorek je umístěn v kyvetě z vhodně propustného materiálu, pro viditelnou oblast se používá skleněná, pro UV je vhodné použít křemennou. Jako detektory se běžně používají fotonásobiče, diodové pole, či v modernějších zařízeních již detektor CCD. [31, 32]

6.3.2 Analytické využití

Stanovení založená na měření absorbance mají nezastupitelnou roli v analýze vod, kde se využívá na celou řadu stanovení obsahu například železa, dusičnanů, dusitanů či amonných

iontů [36] nebo také v konstrukci jiných instrumentálních zařízení, ve kterých lze využít detekce pomocí sorpce záření, jako je například výše uvedené AAS či také hojně využívané HPLC. [31, 32]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7.1 Použité pomůcky a laboratorní technika

- Míchačka magnetická IKA Color Squid, Laboratory equipment, Německo
- Atomový absorpční spektrometr ContrAA 800, Analytikjena, Německo
- ElvaX, X-Ray Fluorescence Spectrometer, Ukrajina
- Analytické váhy Kern ABJ 220-4NM, Německo
- Sušárna UM 100, Memmert, Německo
- Elektromagnetická míchačka MM4, Lavat, ČR
- pH metr 720 WTW series InoLab – kombinovaná pH elektroda: pH electrode SenTix 41, WTW, rozsah pH 0-14 /0-80 °C/ store in 3 mol/l KCl, Německo
- Konduktometr 730 WTW series InoLab – vodivostní cela: TetraCon 325, WTW, Německo
- Shimadzu TOC-L, total organic carbon analyzer, auto sampler ASI-L, Japonsko
- Třepačka Yellow line, RS 10 basic IKA, Německo
- Lis hydraulický BSML 21 automat, Brio Hranice, ČR
- Ultrazvuková komora Sonorex super 10 P, Bandelin, Německo
- Laboratorní pec MP 05-1.0, Laboratorní pece Martínek, ČR
- Míchadlo RZR 2020, Heidolph, Německo
- Mineralizátor mls 1200, digestion/drying module, exhaust module EM-30, Milestone -microwave laboratory systems, Švýcarsko
- Dvoupaprskový UV/VIS spektrometr Unicam UV 500, Thermo spectronic, UK
- pH/Ion Analyser OP-271/1 radelkis Budapešť, Indikační ISE – fluoridová (Fluoride electrode 09-27 Crytur), Chloridová (OP-Cl-0711P radelkis), Referenční – kalomelová, Německo
- Rovinný vibrační síťový třídič Retsch AS 200 basic, Německo
- Atomový absorpční spektrometr AMA 254, Altec, ČR

7.2 Použité chemikálie

- Chlorid amonný (NH_4Cl p.a.), Lachema n.p. Brno Neratovice
- Dithizon ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}$ p.a.), Lachema n.p. Brno Neratovice
- Nesslerův roztok, Penta s.r.o.
- Aceton ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ p.a.), Lach:ner
- Molybdenan amonný tetrahydrát [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p.a.], Lachema n.p. Brno Neratovice
- Dusičnan olovnatý [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ čistý], Lachema n.p. Brno Neratovice
- Chroman draselný (K_2CrO_4 p.a.), Lachema n.p. Brno Neratovice
- Dusičnan stříbrný (AgNO_3 p.a.), Penta s.r.o.
- Chlorid barnatý dihydrát ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a.), Penta s.r.o.
- Chlorid sodný (NaCl p.a.), Penta s.r.o.
- Kyselina sírová 96% (H_2SO_4 p.a.), Lach:ner
- Kyselina chlorovodíková 35%+ (HCl p.a.), Penta s.r.o.
- Síran sodný bezvodý (Na_2SO_4 p.a.), Penta s.r.o.
- Fluorid sodný (NaF p.a.), Penta s.r.o.

7.3 Charakteristika neupraveného odpadu

Předmětem této práce byl velmi jemný prášek hnědošedé barvy s hrubšími stříbrolesklými částicemi z výroby nikelnato-kademnatých elektrod do akumulátorů, který vzniká prášením při lisování deskových elektrod a je odlučován na textilním filtru. Vzorek je složen převážně z hydroxidu nikelnatého, hydroxidu kademnatého, oxidu železitého a také oxidu kobaltnatého. [16]

7.3.1 Použité metody

7.3.1.1 Sítová analýza

Do soustavy sít bylo nasypáno 50 g vzorku odpadu a prosíváno po dobu 5 minut s frekvencí 50 Hz. Po dokončení procesu třídění byly jednotlivé frakce zváženy přesně na analytických vahách, třídění bylo provedeno celkem 3x.

7.3.1.2 Stanovení sušiny

Bylo naváženo přesně definované množství vzorku (5 g) a sušeno při 105 °C do konstantní hmotnosti, poté byl vzorek umístěn na 72 h do exikátoru, opět zvážen a stanoven obsah sušiny. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe.

$$\text{sušina} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 [\%] \quad /5/$$

Kde:

m_1 ... hmotnost prázdné suché váženky [g]

m_2 ... hmotnost váženky a navážky odpadu [g]

m_3 ... hmotnost váženky a sušiny [g]

7.3.1.3 Sypná hustota

Vzorek odpadu byl pod stejným úhlem (45°) nasypán do předem zvážené nádoby o přesně známém objemu (100 ml), povrch odpadu v nádobě byl zarovnan do roviny a poté byl odpad i s nádobou zvážen a vypočtena hustota stanovovaného materiálu. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe. [37]

$$\rho = \frac{m}{V} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] \quad /6/$$

Kde:

m ... hmotnost měrné nádoby se vzorkem odpadu [g]

V ... objem použité nádoby [100ml]

7.3.1.4 Hustota pyknometricky

Do předem zváženého suchého pyknometru byla převedena navážka vzorku (2 g) a pyknometr byl i s odpadem přesně zvážen. V dalším kroku byla do pyknometru s odpadem přidána destilovaná voda do $\frac{3}{4}$ jeho objemu a obsah pyknometru byl intenzivně promícháván, aby došlo k dokonalému promísení a vytěsnění vzduchových bublin z odpadu.

Pro dokonalé odplynění vzorku byl umístěn na dobu 5 minut do ultrazvukové komory a po tomto procesu byl obsah pyknometru doplněn destilovanou vodou, uzavřen a zvážen. V poslední fázi měření byl obsah pyknometru nahrazen čistou destilovanou vodou a byla určena jeho přesná hmotnost. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe. [38]

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{(m_3 - m_2) + (m_1 - m_2) - (m_4 - m_2)} \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad /7/$$

Kde:

m_1 ... hmotnost pyknometru s odpadem [g]

m_2 ... hmotnost prázdného pyknometru [g]

m_3 ... hmotnost pyknometru s vodou [g]

m_4 ... hmotnost pyknometru s vodou a odpadem [g]

7.3.1.5 Ztráta žiháním

Bylo naváženo přibližně 5 g vzorku odpadu do předem zváženého žihacího kelímku, následně byla stanovena hmotnost žihacího kelímku s odpadem a poté byl takto připravený vzorek umístěn do pece na 550 °C a byl žihán do konstantní hmotnosti. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe a byla vypočtena výsledná ztráta žiháním dle následujícího vztahu.

$$Z\check{Z}_{550} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100 [\%] \quad /8/$$

Kde:

m_0 ... hmotnost prázdného kelímku [g]

m_1 ... hmotnost kelímku s odpadem před žiháním [g]

m_2 ... hmotnost kelímku s odpadem po žihání [g]

7.3.1.6 Základní charakteristika pomocí XRF

Do vzorkovnic pro XRF byl nadávkován vzorek odpadu a poté byla vzorkovnice umístěna do měrného prostoru přístroje ElvaX a byl spuštěn proces měření metodikou „default“, která již byla v programu přednastavena pro základní hrubou charakteristiku složek, které mají v odpadu nejvyšší zastoupení. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe a z hodnot bylo sestaveno XRF spektrum stanovených složek.

7.3.1.7 Vyluhovací test dle EN 12457-4

Bylo naváženo přibližně (100 ± 10 g) sušiny odpadu se zrnitostí do 10 mm a ekvivalentně k tomu přidána destilovaná voda pro zachování poměru 1:10 pevné fáze ku vodné fázi. Takto připravený vzorek byl umístěn na třepačku s frekvencí 150 min^{-1} po dobu 24 h. Po uplynutí stanovené doby byl vzorek přefiltrován a filtrát byl použit k následným analýzám. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe a potřebné množství vody bylo určeno dle **vztahu č. 9**. [39]

$$L_A = M_A \cdot \frac{11 - \frac{100 \%}{DM}}{\rho_{H_2O}} [l] \quad /9/$$

Kde:

L_A ... objem vodné fáze potřebný pro vyluhování zvolené navážky odpadu [l]

M_A ... celková hmotnost celého systému odpadu s vodou [kg]

DM ... obsah sušiny [%]

ρ_{H_2O} ... hustota vody [$\frac{kg}{l}$]

7.3.1.8 TCLP test 1311 dle EPA

Z neupraveného odpadu byla provedena navážka (100 ± 10 g) sušiny odpadu s velikostí částic do 9,5 mm a ekvivalentně k tomu přidán roztok kyseliny octové (pH $\sim 2,88$) pro zachování poměru 1:20 pevné fáze ku vodné fázi. Takto připravený vzorek byl umístěn na třepačku s frekvencí 150 min^{-1} po dobu 18 ± 2 h. Po uplynutí předepsaného času byl vzorek přefiltrován a filtrát byl použit pro další analýzy. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe. [40]

7.3.1.9 Mineralizace odpadu

Do teflonové patrony mineralizátoru byla převedena přesná navážka 0,2 g neupraveného odpadu a k ní přidáno 2,5 ml koncentrované HNO_3 a 0,5 ml 30% roztoku peroxidu vodíku. Patrona byla uzavřena, vložena do mikrovlnného mineralizátoru vzorku pro rozklad vzorku za zvýšené teploty a tlaku po dobu 21 minut (program viz tabulka 2). Po uplynutí času mineralizace a vychladnutí byl obsah patrony opatrně kvantitativně převeden do odměrné baňky o objemu 50 ml a doplněn po rysku. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe včetně slepého pokusu bez přídavku odpadu, případný tuhý zbytek byl z roztoku odfiltrován a čirý filtrát sloužil následně k další analýze.

Tabulka 2 Program mineralizace

Krok č.	Čas [min]	Výkon [W]
1	2	250
2	2	0
3	5	400
4	2	0
5	2	500
6	2	0
7	6	600

Zjištěné koncentrace analytu v roztoku byly přepočteny na gram odpadu dle **vztahu č. 10**.

$$x_1 = \frac{c_a \cdot V_r}{m_n} \left[\frac{mg}{g} \right] \quad /10/$$

Kde:

c_a ... koncentrace stanoveného analytu [mg/l]

V_r ... objem roztoku [l]

m_n ... hmotnost navážky odpadu použité k mineralizaci [g]

7.3.1.10 Vyluhovací test kyselinou sírovou

K přesné navážce 5 g vzorku odpadu bylo přidáno 60 ml 0,5M roztoku H_2SO_4 a směs byla 15 minut intenzivně míchána. Po uplynutí času byl roztok převeden do odměrné baňky o objemu 250 ml, doplněn po rysku a takto připravený vzorek byl po filtraci připraven pro další analýzy. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe a zjištěná koncentrace analytu ve vzorku byla přepočtena na gram odpadu dle **vztahu č. 11**. [41]

$$x_2 = \frac{c_a \cdot V_r}{m_n} \left[\frac{mg}{g} \right] \quad /11/$$

Kde:

c_a ... koncentrace stanoveného analytu [mg/l]

V_r ... objem roztoku [l]

m_n ... hmotnost navážky odpadu [g]

7.3.1.11 Vyluhovací test 2M kyselinou dusičnou

K přesné navážce vzorku odpadu byl přidán takový objem 2M roztoku HNO_3 pro zachování poměru 1:10 tuhé fáze ku kapalně v tomto pořadí. Roztok byl umístěn na třepačku, 6 h třepán

s frekvencí 180 min^{-1} a po přefiltrování byl filtrát použit pro další analýzy. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe a zjištěná koncentrace analytu ve vzorku byla přepočtena na gram odpadu dle **vztahu č. 12.** [42]

$$x_3 = \frac{c_a \cdot V_r}{m_n} \left[\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right] \quad /12/$$

Kde:

c_a ... koncentrace stanoveného analytu [mg/l]

V_r ... objem roztoku [l]

m_n ... hmotnost navážky odpadu [g]

7.4 Charakteristika připravených výluhů

Vzniklé výluhy byly podrobeny sadě testů, v případě vyluhovacího testu to byly parametry, jež předepisuje vyhláška č. 273/2021 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady a také parametry, které by mohly případně interferovat se stanovením na AAS. Naopak v případě TCLP testu jsme se zaměřili pouze na vyluhování toxických kovů, pro něž jsou dle CFR 40 stanoveny limity.

7.4.1 Použité metody

7.4.1.1 Stanovení obsahu chloridů a fluoridů přímou potenciometrií

Byla připravena řada standardů pro stanovení chloridů a fluoridů o známých koncentracích do 50 ml v rozsahu předpokládané koncentrace stanovovaných iontů. Každý ze standardů byl použit jako elektrolyt pro článek tvořený ISE elektrodou citlivou na potřebný iont a srovnávací kalomelovou elektrodou. Pro každý standard byla změřena hodnota elektromotorického napětí, na jejímž základě byla pro jednotlivé ionty sestrojena kalibrační křivka. Hodnota EMN byla stanovena také v roztoku vzorku vodného a z rovnice regrese kalibrační přímky byla určena koncentrace chloridů a fluoridů v námi připraveném výluhu. Stanovení hodnoty EMN vzorku bylo pro každý iont provedeno 3x vedle sebe. [43]

Koncentrace chloridů byla ověřena argentometrickou titrací dle Mohra [44]

7.4.1.2 Nefelometrické stanovení obsahu síranů

Byla připravena řada kalibračních standardů o přesné koncentraci v rozsahu 1-50 mg/l. Z připravených standardů bylo odpipetováno 25 ml roztoku do kádinky, následně přidáno 5 ml roztoku „na sírany“ (240 g NaCl + 20 ml konc. HCl doplněné destilovanou vodou na

1litr) a 0,1 g pevného chloridu barnatého. Směs byla 45 sekund intenzivně míchána a následně ponechána 4 minuty v klidu. Po uplynutí stanovené doby byl roztok opět intenzivně promíchán po dobu 30 sekund a byla u něj ihned změřena absorbance při vlnové délce 570 nm v 1 cm kyvetě. Stejným způsobem bylo provedeno stanovení vzorku výluhu a slepé stanovení s destilovanou vodou. Měření bylo provedeno 3x vedle sebe, následně byla sestrojena kalibrační křivka a z rovnice regrese stanoven obsah síranů v měřeném vzorku. [45]

Koncentrace síranů byla ověřena komplexometrickou titrací dusičnanem olovnatým s indikátorem dithizon. [46]

7.4.1.3 Stanovení koncentrace DOC pomocí analyzátoru Shimadzu

K analýze byl vzorek výluhu přefiltrován přes filtr se skleněným vláknem velikosti 0,45 μm a z něj bylo přibližně 8 ml převedeno do testovací zkumavky a umístěno do analyzátoru Shimadzu TOC – L. Dále byla spuštěna analýza vzorku, kdy přístroj pro každou analýzu použil nástřík 50 μl vzorku do spalovací komory (až 680 $^{\circ}\text{C}$) a stanovil pomocí připravených pětibodových kalibračních křivek hodnoty TC (0 – 100 mg/l), IC (0 – 20 mg/l) a z jejich rozdílu byla stanovena hodnota DOC. [47]

7.4.1.4 Stanovení obsahu rtuti pomocí analyzátoru AMA 254

V prvním kroku byl spuštěn přístroj a ponechán temperovat na dostatečnou teplotu katalytické pece a kyvety. V dalším kroku byl přístroj vyčištěn programem Clean s přednastavenými parametry (60/150/45) nadávkováním 100 μl okyselené destilované vody, dokud nebyla naměřená absorbance nižší než 0,0030. Následně byla ověřena platnost kalibrace (0 – 40 ng) přístroje na standard o přesně známé koncentraci rtuti a dále byly nastaveny dle návodu přístroje parametry měření slepého pokusu a vzorku. Analýza vzorku byla provedena 3x vedle sebe a na základě kalibrace byla určena koncentrace obsažené rtuti. Závěrem bylo opět provedeno čištění přístroje pomocí 100 μl okyselené destilované vody, dokud nebyla naměřená absorbance nižší než 0,0030.

7.4.1.5 Stanovení koncentrace toxických kovů metodou AAS s plamenovou atomizací

Byla připravena řada směsných standardů (připravených ředěním standardních roztoků pro AAS o koncentraci 1 g/l), nejprve „multielements“, který obsahoval stanovované toxické kovy (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se, Zn, Mo, Fe, Co) v potřebných koncentracích a na

základě výsledků tohoto stanovení byla připravena řada standardů pouze pro kovy, které se ve výluzích nacházely (Cd, Ni, Zn, Fe, Co). Prvním krokem stanovení na AAS byla příprava metody stanovení, tj. výběr parametrů a příslušných vlnových délek, zadání koncentrace standardů a sestavení sekvence měření. V případě měření „multielements“ bylo ponecháno základní nastavení plamene, ale pro podrobnější analýzu (jen vybrané prvky) byla provedena optimalizace, kdy přístroj automaticky optimalizuje plamen (tj. poměr acetylen/vzduch, výšku plamene apod viz **tabulka č. 4.**) přímo na základě koncentrace daného analytu v našem vzorku a zvyšuje tedy citlivost stanovení. Po nastavení všech potřebných parametrů bylo provedeno měření, přístroj z připravených kalibrací určil pomocí kvadratické regresní analýzy koncentraci daného analytu v měřených vzorcích.

Tabulka 3 Vlnové délky a rozsahy kalibrací použité pro jednotlivá stanovení AAS

Stanovovaný prvek	Vlnová délka [nm]	Rozsah kalibrace [mg/l]
Arsen	193	0,2 – 2
Baryum	553	0,2 – 2
Kadmium	228	0,2 – 10
Chrom	357	0,2 – 2
Měď	324	0,2 – 2
Nikl	232	0,5 – 20
Olovo	217	2 – 20
Antimon	206	0,2 – 2
Selen	196	0,2 – 2
Zinek	213	0,5 – 5
Molybden	313	0,2 – 2
Železo	248	0,2 – 2
Kobalt	240	0,5 – 5

Tabulka 4 Charakteristiky plamene při optimalizaci dle koncentrace prvků ve vzorku

Prvek	Průtok plynu [l/h]	Výška pozorování [mm]	Palivo/oxidant
Ni232	45	7	0,088
Cd228	50	4	0,098

7.4.1.6 Stanovení hodnoty pH

Stanovení pH bylo provedeno pomocí pH metru s kombinovanou skleněnou elektrodou, který byl před měřením kalibrován pomocí tří pufrů o známém pH, dále byl měřený výluh

umístěn na magnetické míchačce kvůli pozvolnému promíchávání roztoku a po ponoření elektrody byla po ustálení z displeje pH metru odečtena přímo hodnota pH. Mezi jednotlivými měřeními byla elektroda opláchnuta destilovanou vodou a lehce osušena pro zamezení ředění vzorku. [36]

7.4.1.7 Stanovení konduktivity vzorku

Stanovení konduktivity bylo provedeno pomocí konduktometru s vodivostní celou, kdy byla po ponoření elektrody do roztoku ihned po ustálení odečtena z displeje hodnota konduktivity daného vzorku. Mezi jednotlivými měřeními byla cela opláchnuta destilovanou vodou a lehce osušena, aby se zabránilo ředění vzorku. [36]

7.4.1.8 Stanovení obsahu hydroxidu a uhličitanu vedle sebe dle Winklera

V prvním kroku bylo připraveno 100 ml 0,05M roztoku KHCO_3 potřebného pro standardizaci odměrného roztoku HCl o přibližné koncentraci 0,05 M na indikátor methylovanž, při kterém se odměrným roztokem HCl titruje do oranžového zbarvení. Poté se titrovaný roztok krátce přivede k varu na vařiči, aby se uvolnil oxid uhličitý a roztok se dotitruje. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe a ze zjištěných spotřeb byla vypočtena přesná koncentrace odměrného roztoku. Následuje stanovení celkového obsahu hydroxidu a uhličitanu, kdy je v titrační baňce 20 ml roztoku vzorku se třemi kapkami indikátoru methylovanž a opět se titruje odměrným roztokem HCl do oranžového zbarvení. Stanovení se provede 3x vedle sebe a ze zjištěných hodnot se stanoví průměr. Dále následuje stanovení obsahu hydroxidu, kdy se ke 20 ml vzorku přidá do titrační baňky 1 ml 10% BaCl_2 a jedna kapka indikátoru fenolftalein. Tento roztok se následně titruje odměrným roztokem HCl do odbarvení, měření se provede 3x vedle sebe a stanoví se průměrná spotřeba odměrného roztoku. Při stanovení hydroxidu bylo potřeba titrovat pomalu aby nedocházelo k lokálnímu kyselému prostředí a následkem toho k rozpouštění sraženiny BaCO_3 a tím k výrazným odchylkám ve spotřebě odměrného roztoku. [48]

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{1} \cdot V_{1\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}} \cdot f \text{ [mg] } /13/$$

$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2} \cdot (V_{2\text{HCl}} - V_{1\text{HCl}}) \cdot c_{\text{HCl}} \cdot f \text{ [mg] } /14/$$

Kde:

M_{NaOH} ... molární hmotnost hydroxidu sodného [g/mol]

$V_{1\text{HCl}}$... průměrná spotřeba odměrného roztoku HCl při stanovení hydroxidů [ml]

c_{HCl} ... přesná koncentrace odměrného roztoku HCl [mol/l]

f ... podílový faktor [200ml/ 20ml = 10]

$M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$... molární hmotnost uhličitanu sodného [g/mol]

$V_{2\text{HCl}}$... průměrná spotřeba odměrného roztoku HCl při stanovení celkového obsahu [ml]

7.4.1.9 Stanovení obsahu orthokřemičitanů spektrofotometricky molybdenanem amonným

Byla připravena sada standardů o přesně známé koncentraci Si v rozsahu 0,2 – 10 mg/l (ze standardního roztoku 1 g/l), a následně bylo k 50 ml tohoto roztoku přidán do kádinky 1 ml 2M roztoku kyseliny sírové a po promíchání 2,5 ml roztoku molybdenanu amonného. Po dalším promíchání byly přidány 2 ml 5% roztoku kyseliny citronové a po dalším promíchání byla u roztoku v rámci 10-40 minut od přidání molybdenanu změřena absorbance při vlnové délce 430 nm. Obdobným postupem byly zpracovány vzorky výluhů i slepé stanovení s destilovanou vodou, sestrojena kalibrační křivka a z ní vypočtena koncentrace Si obsažených ve výluhu. Stanovení bylo provedeno 3x vedle sebe a z průměrné hodnoty byl proveden přepočítání na křemičitany, kdy 1 mg SiO_2 odpovídá 0,467 mg Si. [36]

7.4.1.10 Stanovení obsahu orthofosforečnanů spektrofotometricky

Nejprve byla připravena řada kalibračních standardů v rozsahu 0,2 – 1 mg/l do odměrných baněk o objemu 50 ml, obdobně také slepé stanovení s destilovanou vodou. Z každého připraveného standardu bylo z baňky odpipetováno 10 ml roztoku a následně do baňky přidán 1 ml 10% roztoku kyseliny askorbové, 2 ml kyselého roztoku molybdenanu amonného a obsah baňky se doplnil po rysku. Po uplynutí 15 minut byla měřena absorbance připravených roztoků při vlnové délce 700 nm v 1 cm kyvetě a na jejím základě byla sestrojena kalibrační křivka. Do odměrné baňky bylo nadávkováno 40 ml vzorku výluhu a následně byly vzorky zpracovány obdobným postupem jako roztoky standardů a také u nich byla po 15 minutách měřena absorbance, na jejímž základě byl z rovnice regrese vypočten obsah fosforečnanů. Stanovení vzorku bylo provedeno 3x vedle sebe. [36]

7.4.1.11 Gravimetrické stanovení obsahu rozpuštěných látek

Do předem zvažného porcelánového kelímku bylo odpipetováno přesně 10 ml příslušného výluhu a takto připravený vzorek byl umístěn do sušárny a sušen při 105 °C do konstantní hmotnosti. Stanovení bylo provedeno pro každý vzorek 3x vedle sebe a obsah rozpuštěných látek byl vypočten dle **vztahu č. 15**.

$$RL = (m_1 - m_0) \cdot 100000 \left[\frac{mg}{l} \right] / 15/$$

Kde:

m_0 ... hmotnost prázdného kelímku [g]

m_1 ... hmotnost kelímku po vysušení [g]

7.5 Stabilizace/solidifikace analyzovaného odpadu

7.5.1 Testovaná pojiva

7.5.1.1 Portlandský cement

Jedná se o Supercement CEM I 42,5 R vyráběný firmou Cement Hranice, a to společným semletím portlandského slínku (95 - 100 hm.%), síranu vápenatého a dalších doplňkových složek a přísad specifikovaných technickou normou EN 197-1 (0 – 5 hm.%). Používá se především pro betonové, železobetonové stavební konstrukce a jiné díly, které jsou namáhány velkým mechanickým zatížením (vhodný pro betony vyšších pevnostních tříd naopak nevhodný pro masivní betonové stavby). [49]

7.5.1.2 Zeolit S

Zeolit je vyroben firmou Mineral products s.r.o a je tvořen převážně směsí hlinito-křemičitanů a vykazuje se kationtovou výměnnou kapacitou 14,08 mg NH₄⁺/g zeolitu.

7.5.1.3 Úletový popílek

Použitý popílek je směs odpadního produktu, který vzniká v teplárenských zařízeních spalováním uhlí a vápence použitého pro odsiřování spalin. Dle elementární XRF analýzy a následné analýzy pomocí AAS je směs charakteristická majoritně prvky Ca, Mg a Si a také se vyznačuje minoritním podílem Zn a Pb. Díky obsahu sádry je popílek hojně využíván pro stavební materiály, je však při jeho použití větší spotřeba vody oproti jiným pojivům, proto se často vhodně kombinuje s portlandským cementem.

7.5.2 Návrh postupu stabilizace/solidifikace testovaného odpadu

V rámci naší práce jsme se rozhodli otestovat S/S výše definovaného odpadu pomocí tří druhů pojiv, jako první jsme zvolili klasickou cementaci, jako druhé pojivo jsme zvolili opět cement, avšak s tím rozdílem, že 20 % z navážky cementu nahradíme zeolitem. Třetím

pojivem, které jsme se rozhodli použít, je úletový popílek z teplárny jako produkt spalování uhlí. Abychom našli ideální poměr mezi odpadem a pojivem, rozhodli jsme se pro sestavení sedmičlenné vzestupné řady od poměru 80:20, kdy je největší podíl odpadu až po poměr 20:80, kdy je ve směsi největší podíl pojiva.

Byl proveden výpočet navážek pojiva (popř. zeolitu) a odpadu v jednotlivých procentuálních poměrech pro přípravu solidifikační směsi o celkové hmotnosti 100 g. Poté byla každá navážka odpadu s pojivem cca 5 minut intenzivně míchána za pozvolného přidávání vody (popílek vyžaduje větší množství vody) a při dosažení požadované konzistence byla směs převedena do plastové formy válcového tvaru (30x50 mm) s uzávěrem, kde se nechala tuhnut za laboratorních podmínek po dobu 28 dní.

Tabulka 5 Navážky odpadu a pojiva pro přípravu cementových směsí

Poměr (odpad:pojivo)	m_{odpadu} (g)	m_{cementu} (g)	V_{vody} (ml)
80:20	80	20	40
70:30	70	30	40
60:40	60	40	40
50:50	50	50	40
40:60	40	60	40
30:70	30	70	40
20:80	20	80	40

Tabulka 6 Navážky odpadu a pojiva pro přípravu cementových směsí (20 % zeolit)

Poměr (odpad:pojivo)	m_{odpadu} (g)	m_{cementu} (g)	m_{zeolitu} (g)	V_{vody} (ml)
80:20	80	16	4	50
70:30	70	24	6	50
60:40	60	32	8	50
50:50	50	40	10	50
40:60	40	48	12	50
30:70	30	56	14	50
20:80	20	64	16	50

Tabulka 7 Navážky odpadu a pojiva pro přípravu směsí s úletovým popílkem

Poměr (odpad:pojivo)	m_{odpadu} (g)	$m_{\text{popílku}}$ (g)	V_{vody} (ml)
80:20	80	20	40
70:30	70	30	40
60:40	60	40	40
50:50	50	50	40
40:60	40	60	40
30:70	30	70	40
20:80	20	80	40

7.5.3 Slepý pokus

Jako kontrolní byly stejným postupem připraveny směsi bez přídavku odpadu, kdy byl podíl odpadu nahrazen pískem a u takto připravených směsí byla určena hodnota pevnosti v tlaku jako referenční hodnota pro charakterizaci vlivu odpadu na tuhnutí cementových směsí.

Tabulka 8 Navážky odpadu a pojiva pro přípravu těles slepého stanovení

Poměr (písek:pojivo)	$m_{\text{písku}}$ (g)	m_{cementu} (g)	V_{vody} (ml)
80:20	80	20	60
70:30	70	30	60
60:40	60	40	60
50:50	50	50	60
40:60	40	60	60
30:70	30	70	60
20:80	20	80	60

Dále byla připravena referenční směs 100 g popílku se 75 ml vody, pro stanovení pevnosti v tlaku samotného pojiva.

7.6 Testování připravených směsí

Každá sada těles byla po uplynutí 28 dní pro určení kvality tuhnutí směsí podrobena testu pevnosti v tlaku a následně vyluhovacímu TCLP testu, v němž byla sledována schopnost retence obsažených toxických kovů, nejvíce kadmia, resp. niklu ve tělesech situovaných jako monolit i jako jejich drť.

7.6.1 Použité metody

7.6.1.1 Test pevnosti v tlaku dle ČSN EN 196-1

Jako vypovídající o kvalitě tuhnutí směsí bylo každé těleso podrobeno zkoušce pevnosti tak, že solidifikovaná tělesa byla vystavena síle působením lisu (max. 50 kN) a byla zaznamenána hodnota, při které došlo k narušení celistvé integrity tělesa, resp. kdy došlo k destabilizaci soudržných sil a těleso prasklo. Předpoklad pro provedení zkoušky byl jednak, že tělesa byla upravena tak, aby měla plochy podstav přiléhající na lis rovné, a dále byly pro každé těleso stanoveny parametry pro výpočet jejich plochy, v našem případě průměr, jelikož je výška tělesa mnohonásobně větší. Měření na lisu bylo pro každý typ směsí provedeno 4x z důvodu velké proměnlivosti v kvalitě tuhnutí směsí a pevnost tlaku byla stanovena dle vztahu č. 16. [7]

$$\sigma = \frac{F}{S} \text{ [MPa] } /16/$$

Kde:

F ... síla lisu v okamžik destabilizace tělesa [N]

S ... plocha válcového tělesa [mm²]

7.6.1.2 Testování připravených těles

Každé těleso bylo jako monolit (dle vyhlášky č. 273/2021 Sb.) i jako drť (dle TCPL 1311) otestováno pomocí vyluhovacího TCLP testu a pro vzniklé výluhy byly jednotlivě stanoveny hodnoty pH, konduktivity, obsahu rozpuštěných látek, niklu a kadmia, které charakterizovaly účinnost S/S a retence obsažených toxických kovů.

7.6.1.3 Výpočet schopnosti retence toxických kovů jednotlivých S/S směsí

Na základě výsledných hodnot TCLP testu neupraveného odpadu byla určena maximální možná koncentrace niklu a kadmia, která se může z odpadu uvolnit do roztoku kyseliny octové jakožto vyluhovacího média a na základě této hodnoty byla vypočtena míra retence zmíněných polutantů v matrici těles.

$$RET = \frac{100 * (c_{max} - c_v)}{c_{max}} \text{ [%] } /17/$$

Kde:

c_v ... koncentrace daného analytu ve výluhu [mg/l]

c_{max} ... celková koncentrace daného analytu v odpadu [mg/g]

7.6.1.4 Stanovení kationtové výměnné kapacity NH_4^+ (CEC)

Z důvodu lepší charakterizace použitého zeolitu bylo provedeno stanovení jeho kationtové výměnné kapacity (CEC) NH_4^+ iontů. Pro stanovení byla použita metoda předepsaná normou ČSN EN 16070:2014 modifikovaná tak, že se analyzovaný zeolit (cca 10 g) nejprve vytřepával s 300 ml 2M roztoku NaCl při frekvenci třepání 180 min^{-1} po dobu 24 h. Po uplynutí předepsané doby byl zeolit oddělen od roztoku filtrací a propláchnut vodou tak, že byl 3x třepán s 300 ml destilované vody po dobu 30 minut se stejnou frekvencí, v mezikrocích filtrován přes filtr se skleněným vláknem a po proplachu vysušen při 105°C . Dalším krokem byla příprava dvou pracovních roztoků odpipetováním 3 ml předem připraveného standardu (1M roztok NH_4Cl) do 250 ml odměrné baňky a následným doplněním po rysku. Na analytických vahách byla připravena přesná navážka 0,5 g

předchozím postupem upraveného zeolitu, která byla následně s celým objemem jednoho pracovního roztoku vytřepávána po dobu 1 h s frekvencí třepání 180 min^{-1} , druhý pracovní roztok slouží jako kontrolní [17, 50].

Posledním krokem bylo stanovení koncentrace amonných iontů v pracovním roztoku, který byl vytřepáván se zeolitem a ve druhém kontrolním pro určení počáteční koncentrace, pomocí spektrofotometrické metody s Nesslerovým činidlem při 425 nm [36]. Výsledná kationtová výměnná kapacita byla vypočtena podle vztahu [17]:

$$CEC = 0,25 \cdot \frac{(c_p - c_z)}{m} [\text{mg } NH_4^+ / \text{g zeolitu}] \quad /18/$$

Kde:

c_p ... koncentrace amonných iontů kontrolního pracovního roztoku [mg/l]

c_z ... koncentrace amonných iontů pracovního roztoku vystaveného zeolitu [mg/l]

m ... navážka zeolitu [g]

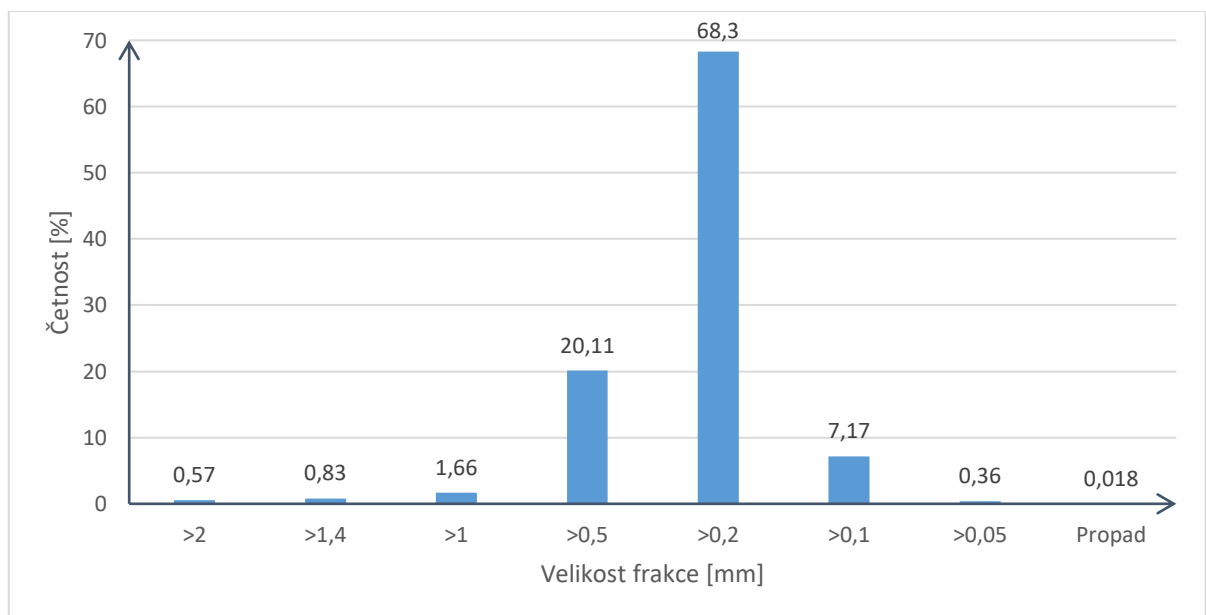
8 VÝSLEDKY A DISKUSE

8.1 Charakteristiky neupraveného odpadu

Jak je uvedeno v kapitole 7.3, byla provedena síťová analýza vzorku odpadu a výsledky byly uvedeny v tabulce č. 9. Ze zjištěných hodnot je patrné, že nejčetněji zastoupená byla v odpadu frakce v rozmezí 0,2 – 0,5 mm jak je zřetelné z obrázku č. 2.

Tabulka 9 Síťová analýza vzorku odpadu

Velikost síťované frakce [mm]	1.		2.		3.		Průměr [%]
	Hmotnost frakce [g]	%	Hmotnost frakce [g]	%	Hmotnost frakce [g]	%	
> 2	0,23	0,46	0,33	0,66	0,29	0,58	0,57
>1,4	0,37	0,74	0,46	0,92	0,41	0,82	0,83
>1	0,89	1,77	0,77	1,54	0,84	1,68	1,66
>0,5	10,11	20,15	10,07	20,14	10,03	20,05	20,11
>0,2	34,38	68,55	34,17	68,34	34,02	68,00	68,30
>0,1	3,94	7,86	3,79	7,59	3,83	7,66	7,71
>0,05	0,13	0,26	0,19	0,38	0,22	0,44	0,36
Propad	0,0023	0,0046	0,012	0,025	0,012	0,025	0,018
Suma	50,06		49,80		49,66		
Skutečná navážka	50,16		50,00		50,03		



Obrázek 2 Histogram četností jednotlivých frakcí

Dále bylo provedeno stanovení sušiny a hodnoty byly uvedeny do **tabulky č. 10**. Hodnota sušiny neupraveného odpadu činila přibližně 98,5 %.

Tabulka 10 Hodnoty stanovení sušiny odpadu

Měření	m_1 [g]	m_2 [g]	m_3 [g]	Sušina [%]
1	38,3874	43,3474	43,2711	98,46
2	44,8802	49,8818	49,8043	98,45
3	34,2619	39,2684	39,1917	98,47
Průměr				98,46 ± 0,03

Výsledky stanovení sypné hustoty byly zapsány do **tabulky č. 11**. Sypná hustota stanovená v této práci činila přibližně 1,1 g/cm³, což je srovnatelné s hodnotami zjištěnými v diplomové práci [16], která se zabývala stejným typem odpadu.

Tabulka 11 Hodnoty stanovení sypné hustoty

Měření	Hmotnost odpadu [g]	Sypná hustota [g/cm ³]	Průměr [g/cm ³]
1	112,69	1,1269	1,08 ± 0,09
2	105,59	1,0559	
3	106,01	1,0601	

Jako další byla stanovena hustota odpadu pyknometricky a hodnoty byly zaznamenány do **tabulky č. 12**. Výsledná hodnota činila přibližně 3,3 g/cm³, což je téměř ve shodě s hodnotou 3,4 g/cm³, která byla stanovena v rámci předcházejících rozborů [16].

Tabulka 12 Hodnoty stanovení hustoty pyknometricky

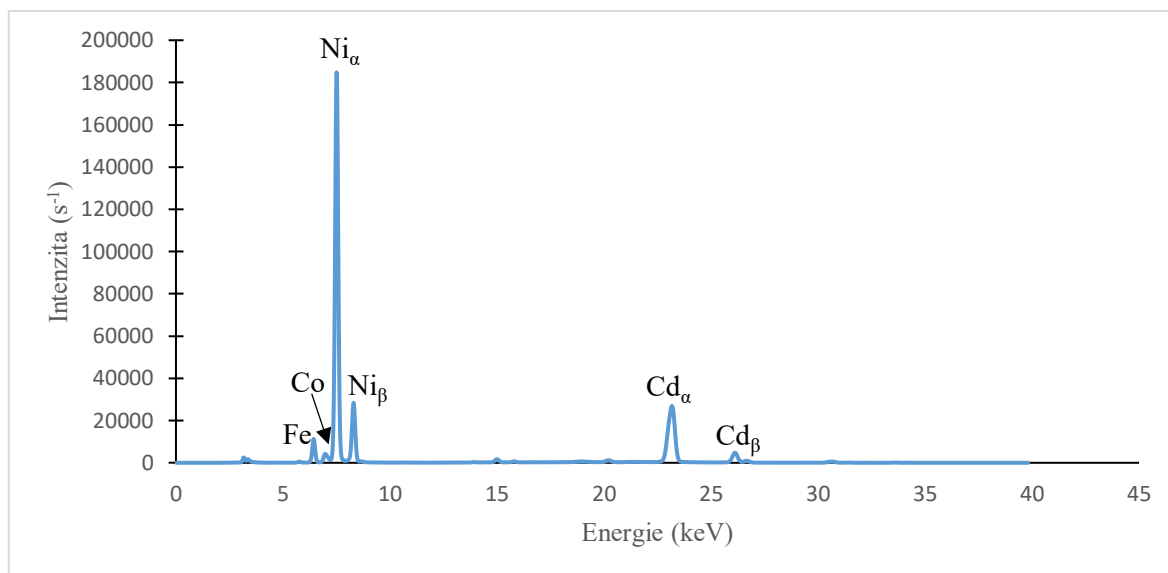
Měření	m_1 [g]	m_2 [g]	m_3 [g]	m_4 [g]	Hustota [g/cm ³]	Průměr [g/cm ³]
1	38,2128	36,2137	84,5875	85,9827	3,3103	3,31 ± 0,17
2	30,3500	28,3485	77,5232	78,9074	3,2423	
3	44,6843	42,6889	87,8584	89,2628	3,3763	

Poté bylo provedeno stanovení ztráty žiháním a hodnoty byly zaznamenány do **tabulky č. 13**. Námi stanovená hodnota ztráty žiháním činila průměrně 21,3 %, což by mělo odpovídat podílu organické složky obsažené v odpadu.

Tabulka 13 Hodnoty stanovení ztráty žiháním

Měření	m_0 [g]	m_1 [g]	m_2 [g]	w [%]	ZŽ ₅₅₀ [%]	Průměr [%]
1	43,9092	49,0729	47,9609	78,4651	21,5349	21,34 ± 0,66
2	43,7368	48,7768	47,6961	78,5575	21,4425	
3	51,5165	56,5877	55,5212	78,9695	21,0305	

Následně bylo provedeno stanovení základního složení neupraveného odpadu na elementární prvkové úrovni pro charakteristiku následného postupu a identifikace případného obsahu rizikových složek. Odpad dle stanovení XRF obsahuje nejvíce niklu (cca 50 %), kadmia (cca 45 %) a dalších významných složek jako je železo (cca 3,9 %) a kobalt (1,2 %). Hodnoty měření obou metodik byly zaznamenány a na základě nich bylo sestaveno XRF spektrum (obrázek č. 3.).



Obrázek 3 XRF spektrum prvků odpadu metodikou "default"

Důležitým krokem bylo podrobení neupraveného odpadu vyluhovacím testům, jednak dle českého metodického pokynu a také dle TCLP 1311. Takto připravené výluhy byly dále podrobeny sérii analýz jak už předepsaných legislativou (chloridy, fluoridy, kovy...) tak i analýzám provedeným z důvodu identifikace případných interferencí při stanovení na AAS (křemičitany, fosforečnany...) pro podrobnější popis chování odpadu ve vodné a kyselé fázi, a to především kvůli případné nežádoucí mobilitě obsažených toxických kovů. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v **tabulce č. 14** a je z nich patrné, že parametry vodného výluhu nepřekračují v žádném bodě limit druhé třídy vyluhovatelnosti a bylo by tedy možné odpad na základě tohoto testu (pomineme-li nebezpečné vlastnosti odpadu) uložit po zpevnění kvůli prašnosti na běžnou skládku ostatního odpadu. Naprosto jiná situace nastává v případě TCLP testu, v jehož výluhu bylo naměřeno velké množství niklu i kadmia, ale také desetinásobek celkového množství rozpuštěných látek, což výrazně přesahuje limity udávané společností EPA [6]. Na základě tohoto faktu je patrné, že odpad není možné bez předcházející úpravy uložit na skládku, jelikož by vlivem kyselých dešťů docházelo k rozsáhlé kontaminaci prostředí.

Tabulka 14 Hodnoty základních charakteristik neupraveného odpadu

Parametr	Metoda stanovení	Vodný výluh	TCLP
TC [mg/l]	Shimadzu TOC – L	34,44 ± 1,93	-
IC [mg/l]	Shimadzu TOC – L	0,648 ± 0,021	-
DOC [mg/l]	Shimadzu TOC – L	33,8 ± 1,9	-
Chloridy [mg/l]	Přímá potenciometrie ISE	3,6 ± 0,1	-
Fluoridy [mg/l]	Přímá potenciometrie ISE	2,1 ± 0,1	-
Sírany [mg/l]	Nefelometrie	454 ± 25	-
As [mg/l]	XRF/AAS	ND	-
Ba [mg/l]	XRF/AAS	ND	-
Cd [mg/l]	XRF/AAS	0,021 ± 0,008	4562 ± 156
Cr celk. [mg/l]	XRF/AAS	ND	ND
Cu [mg/l]	XRF/AAS	ND	ND
Hg [mg/l]	Analyzátor AMA	ND	ND
Ni [mg/l]	XRF/AAS	0,001 ± 0,0007	55 ± 9
Pb [mg/l]	XRF/AAS	ND	ND
Sb [mg/l]	XRF/AAS	ND	ND
Se [mg/l]	XRF/AAS	ND	ND
Zn [mg/l]	XRF/AAS	0,014 ± 0,004	0,17 ± 0,03
Mo [mg/l]	XRF/AAS	ND	ND
Fe [mg/l]	XRF/AAS	ND	ND
Co [mg/l]	XRF/AAS	ND	0,09 ± 0,02
OH ⁻ [mg/l]	Acidimetrie – dle Winklera	6,7 ± 2,9	-
CO ₃ ²⁻ [mg/l]	Acidimetrie – dle Winklera	75 ± 19	-
PO ₄ ³⁻ [mg/l]	UV/VIS Stanovení ortofosforečnanů	0,022 ± 0,009	-
SiO ₃ ²⁻ [mg/l]	UV/VIS Stanovení ortokřemičtanů	1,5 ± 0,1	-
Konduktivita [mS/cm]	Konduktometr – vodivostní cela	1,3 ± 0,3	4,0 ± 0,3
pH [-]	pH metr – skleněná elektroda	8,1 ± 0,3	6,9 ± 0,3
RL [mg/l]	Gravimetrie	820 ± 26	10223 ± 117

Pozn.: Hodnota rozpuštěných látek kyseliny octové použité k TCLP (RL = 0 mg/l)

Pro přesnější charakteristiku obsahu výše uvedených toxických kovů byl neupravený odpad analyzován třemi metodami rozkladu vzorku a výsledné hodnoty byly uvedeny v **tabulce č. 15**. Nejlepších výsledků extrakce niklu z odpadu bylo dosaženo metodou mineralizace, kdy byl stanoven obsah niklu 366 mg/g odpadu, naopak nejvíce kadmia se podařilo stanovit metodou výluhu roztokem 2M HNO₃, kdy obsah kadmia činil 476 mg/g odpadu.

Tabulka 15 Celkový obsah niklu a kadmia v neupraveném odpadu

Metoda rozkladu	Ni [mg/g]	Cd [mg/g]
Mineralizace	366 ± 56	335 ± 41
Výluh H ₂ SO ₄	263 ± 55	254 ± 8
Výluh HNO ₃	321 ± 52	476 ± 66

8.2 Stabilizace/solidifikace analyzovaného odpadu

8.2.1 Monolit

Dle předcházejících výsledků bylo navrženo a otestováno několik možností S/S tohoto typu odpadu, prvně pomocí cementu, poté částečnou náhradou cementu zeolitem (20 %) a v poslední řadě úletovým popílkem. Prvním kritériem bylo testování těles jednotlivých směsí, po uplynutí 28 dní tuhnutí, testu pevnosti v tlaku (viz **příloha P I**) včetně slepých stanovení. U těles, ve kterých byl jako pojivo použit cement, lze pozorovat růst hodnoty pevnosti se zvyšujícím se množstvím pojiva (toxické kovy působí jako retardéry tuhnutí cementu [51]) ve směsi od hodnot přibližně 4,8 MPa po 32,5 MPa, nicméně ve srovnání se slepými stanoveními jsou hodnoty pevnosti přibližně poloviční. Tělesa tvořená cementem s částečnou náhradou zeolitem se vyznačují nižší pevností v rozsahu 4,8 MPa až 26,3 MPa, což bylo zapříčiněno částečnou náhradou zeolitem, který se neúčastní tvorby cementových struktur (etringit) a tím nepřispívá k výsledné pevnosti tělesa. Pevnost těles tvořených popílkem zdaleka nedosahovala takových hodnot pevnosti jako při použití předcházejících pojiv ani bez přídavku odpadu, kdy slepé těleso dosahovalo pevnosti přibližně 8,5 MPa.

Po měření pevnosti přichází na řadu charakteristika výluhů těles připravených TCLP testem a jako první charakteristikou bylo stanovení celkového obsahu rozpuštěných látek, který ve výluhu neupraveného odpadu dosahoval hodnot přibližně 10 g/l. Obsah rozpuštěných látek se u těles s použitým cementovým pojivem pohyboval v rozmezí přibližně 2,7–3,2 g/l, byl tedy oproti neupravenému odpadu snížen zhruba na pětinu a u těles s použitým pojivem cementem s náhradou zeolitem byl pokles o ještě něco vyšší a pohyboval se v rozsahu 2,4 – 2,7 g/l, pro tělesa s popílkem byl pak pokles přibližně poloviční (viz **příloha P IV**).

Nejvíce vypovídající o účinnosti S/S analyzovaného odpadu bylo stanovení obsahu niklu a kadmia v připravených výluzích, které v případě neupraveného odpadu dosahovalo koncentrací 55 mg/l Ni a až 4,6 g/l Cd (viz **tabulka č. 14.**). Pomocí cementu jako pojiva bylo dosaženo snížení koncentrace (viz **tabulka č. 16.** a **příloha V-VI**) niklu až na 4,6 mg/l při obsahu 20 % odpadu ve směsi, největší potenciál však vykazovala směs s 50 % odpadu, kde se snížila koncentrace niklu ve výluhu na 10,8 mg/l; tato hodnota je však již pod limitem UTS, a také se vyznačuje schopností retence až 80 %. Pod limitní hodnotu se nám v případě kadmia nepodařilo dostat, ovšem ve směsi s 20 % odpadu dosahovala jeho koncentrace přibližně 68 mg/l a tedy došlo k retenci až 98,5 %. O něco málo lepších výsledků bylo dosaženo u směsí se zeolitovou náhradou cementu, kde došlo ke snížení koncentrace kadmia

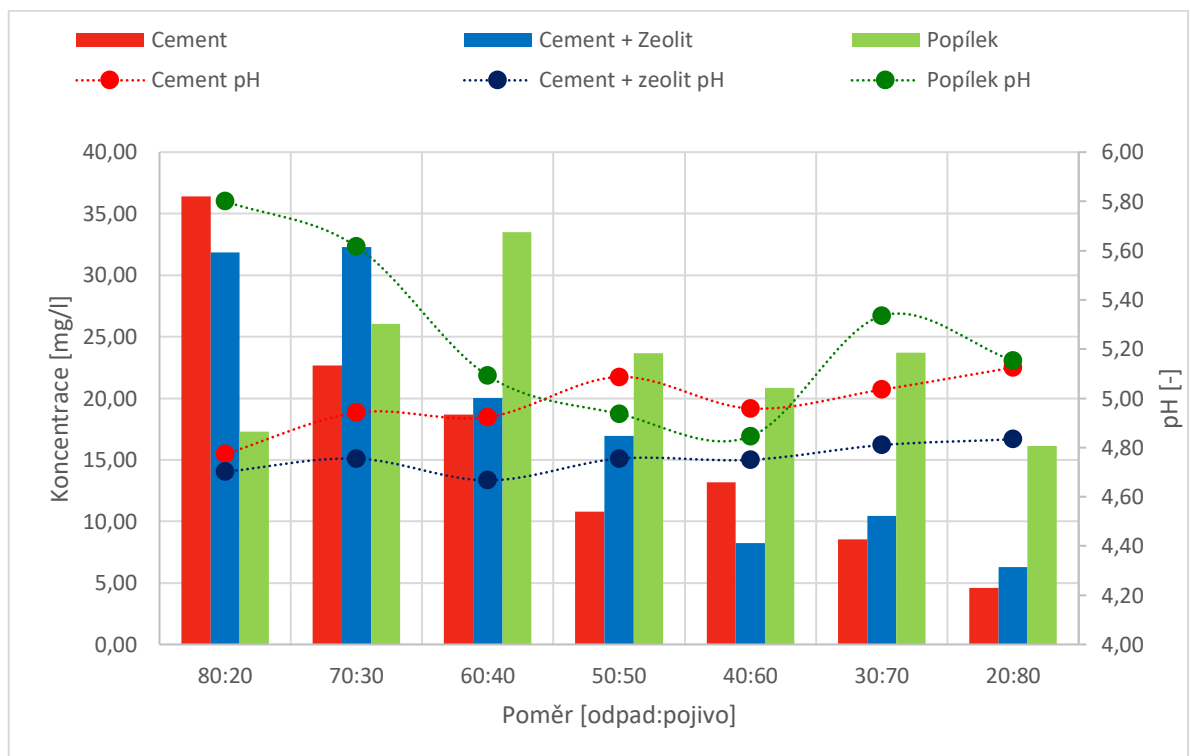
u směsí obsahujících 80 – 50 % odpadu vlivem iontově výměnné kapacity zeolitu, ale v případě niklu k výraznějšímu rozdílu nedošlo, což nepodporuje tvrzení studie popsané v kapitole 2.4.4. Možný potenciál vykazuje směs s 40 % odpadu, jejímž použitím bylo dosaženo snížení koncentrace niklu pod limit UTS na 8,2 mg/l (RET 85 %) a koncentrace kadmia na 158 mg/l (RET 97 %). Při použití popílku pro S/S nedochází k významným změnám v koncentraci niklu a kadmia ve výluhách, retence těchto kovů dosahovala maximálně 70 %, lze tedy usuzovat, že toto pojivo není příliš vhodné pro úpravu tohoto typu odpadu a také, že žádné z použitých pojiv nedokáže snížit hodnoty obsahu niklu i kadmia ve výluhu pod limity třetí třídy vyluhovatelnosti (vyhláška č. 273/2021 Sb.). Jako důležitým faktorem pro vyluhování niklu a kadmia z těles upraveného odpadu se ukázala hodnota pH, která se pohybovala v případě použití všech pojiv v rozmezí hodnot 4,5 – 5,5, kdy například kadmium tvoří nejrozpuštěnější sloučeniny, a je tedy nejmobilnější (viz obrázek č. 4. a č. 5.) [18]

Tabulka 16 Výsledné charakteristiky výluhů připravených s/s směsí - monolit

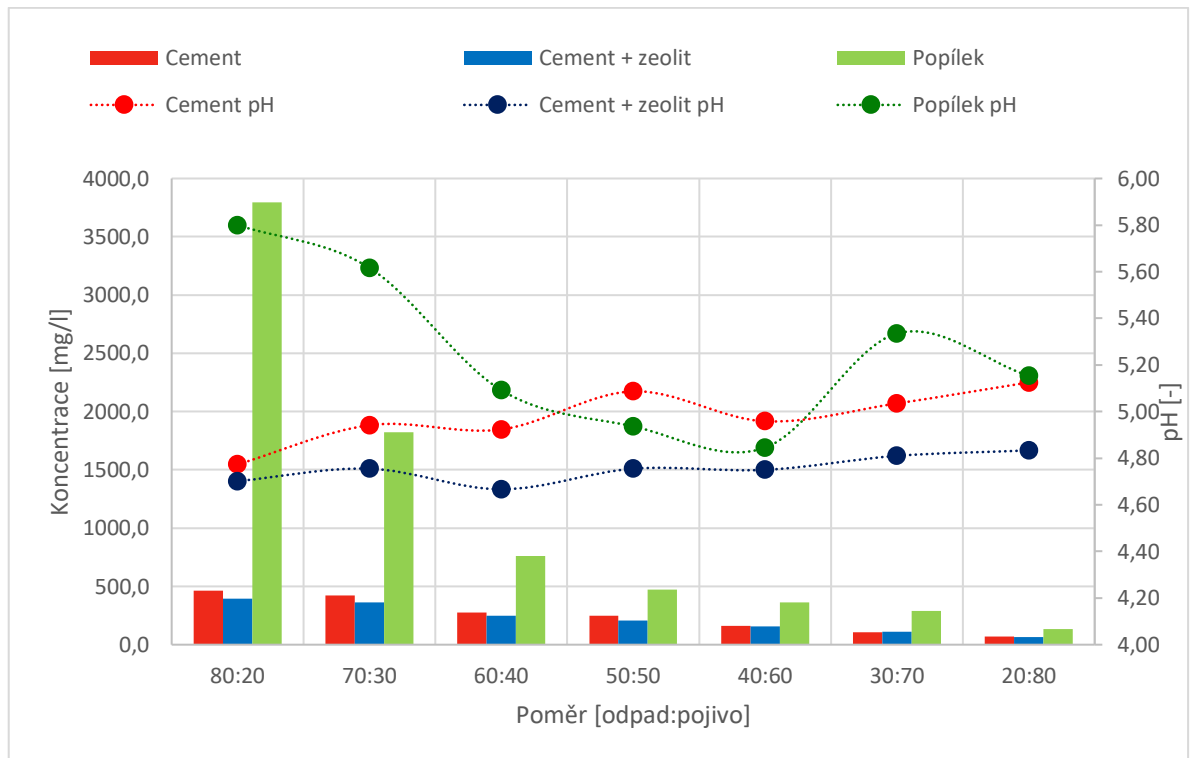
Monolit						
Cement						
Poměr [odpad:pojivo]	pH [-]	c _{Ni} [mg/l]	RET [%]	c _{Cd} [mg/l]	RET [%]	σ [MPa]
80:20	4,77 ± 0,22	36,41 ± 23,55	33,8	463,15 ± 94,52	89,8	4,75 ± 0,43
70:30	4,94 ± 0,65	22,66 ± 4,31	58,8	421,10 ± 205,38	90,8	8,21 ± 0,65
60:40	4,92 ± 0,09	18,67 ± 2,99	66,1	276,32 ± 22,49	93,9	14,03 ± 0,92
50:50	5,09 ± 0,37	10,81 ± 20,11	80,3	249,29 ± 17,06	94,5	17,64 ± 1,26
40:60	4,96 ± 0,02	13,18 ± 1,07	76,0	160,94 ± 4,24	96,5	20,07 ± 0,60
30:70	5,04 ± 0,27	8,53 ± 2,23	84,5	108,49 ± 0,83	97,6	23,76 ± 2,05
20:80	5,13 ± 0,55	4,61 ± 0,06	91,6	67,82 ± 7,67	98,5	32,45 ± 0,85
Cement + zeolit						
Poměr [odpad:pojivo]	pH [-]	c _{Ni} [mg/l]	RET [%]	c _{Cd} [mg/l]	RET [%]	σ [MPa]
80:20	4,70 ± 0,19	31,84 ± 14,03	42,1	392,49 ± 414,49	91,4	4,79 ± 0,36
70:30	4,76 ± 0,28	32,30 ± 12,23	41,3	361,74 ± 272,07	92,1	6,47 ± 0,58
60:40	4,67 ± 0,07	20,02 ± 8,31	63,6	248,44 ± 4,95	94,6	8,52 ± 0,97
50:50	4,76 ± 0,08	16,96 ± 4,94	69,2	207,57 ± 25,00	95,5	10,12 ± 2,01
40:60	4,75 ± 0,21	8,24 ± 0,78	85,0	157,69 ± 22,79	96,5	12,25 ± 1,43
30:70	4,81 ± 0,03	10,44 ± 0,31	81,0	109,79 ± 13,31	97,6	24,96 ± 3,80
20:80	4,83 ± 0,07	6,26 ± 0,81	88,6	65,46 ± 7,69	98,6	26,28 ± 4,80

Tabulka 17 Výsledné charakteristiky vyluhů připravených s/s směsí – monolit (pokračování)

Úletový popílek						
Poměr [odpad:pojivo]	pH [-]	c_{Ni} [mg/l]	RET [%]	c_{Cd} [mg/l]	RET [%]	σ [MPa]
80:20	$5,80 \pm 2,54$	$17,29 \pm 29,89$	68,6	3797 ± 2237	68,6	$0,48 \pm 0,76$
70:30	$5,62 \pm 0,05$	$26,04 \pm 21,52$	52,6	1821 ± 1561	52,6	$1,36 \pm 0,05$
60:40	$5,09 \pm 0,08$	$33,49 \pm 19,66$	39,1	$763,03 \pm 6,65$	39,1	$1,32 \pm 0,03$
50:50	$4,94 \pm 0,33$	$23,66 \pm 7,60$	57,0	$471,43 \pm 82,41$	57,0	$1,31 \pm 0,04$
40:60	$4,85 \pm 0,68$	$20,85 \pm 4,62$	62,1	$362,73 \pm 372,94$	62,1	$2,26 \pm 0,24$
30:70	$5,34 \pm 0,95$	$23,72 \pm 6,98$	56,9	$291,12 \pm 44,14$	56,9	$3,74 \pm 0,57$
20:80	$5,15 \pm 1,85$	$16,10 \pm 15,80$	70,7	$133,68 \pm 58,35$	70,7	$7,26 \pm 0,60$



Obrázek 4 Grafické znázornění koncentrace niklu ve vyluzích monolitických těles s rostoucím obsahem pojiva v závislosti na pH



Obrázek 5 Grafické znázornění koncentrace kadmia ve výluzích monolitických těles s rostoucím obsahem pojiva v závislosti na pH

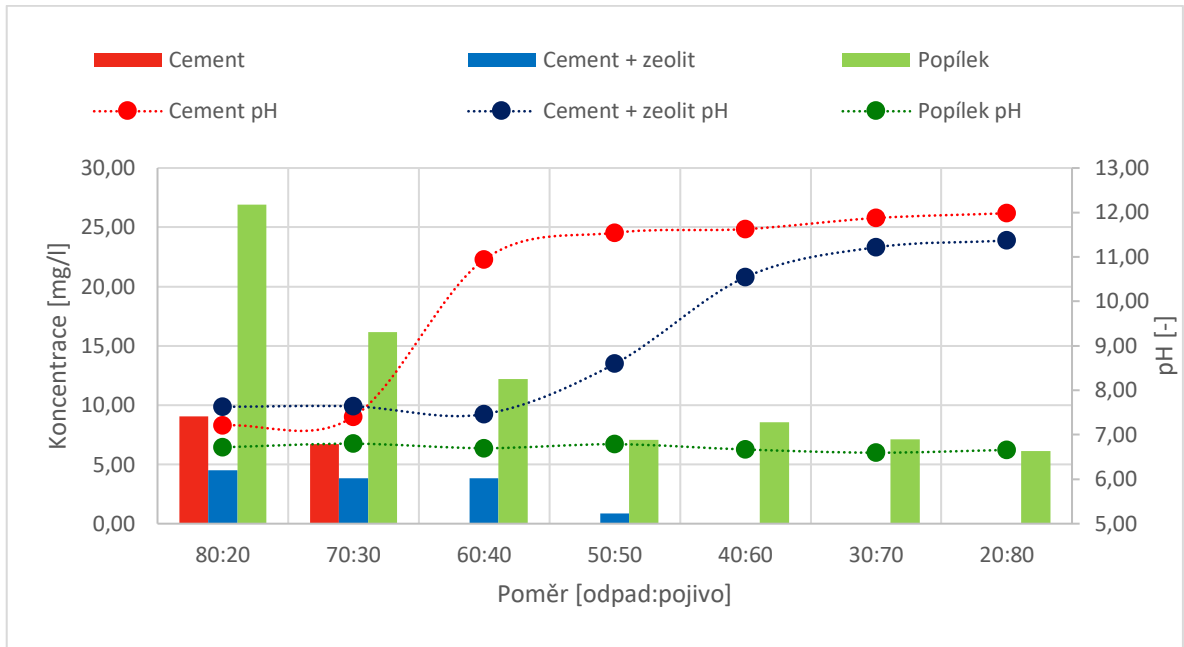
8.2.2 Drt'

Pro lepší charakterizaci vlivu pH na mobilitu stanovovaných kovů byla tělesa jednotlivých směsí rozdrcena a podrobena TCLP testu tak, jak jej předepisuje příslušný metodický pokyn. Pro tělesa, kde byl jako pojivo použit cement i pro jeho alternativu se zeolitem bylo dosaženo již ve směsi s 80 % odpadu obsahu niklu pod hodnotou limitu UTS a to konkrétně 9 mg/l při použití cementu a 4,5 mg/l při použití zeolitu (**viz tabulka č. 17**). Obsahu kadmia pod limity UTS i limity stanovené českou legislativou se podařilo při použití cementu docílit u směsi s obsahem 50 % odpadu a při použití zeolitu pak při obsahu odpadu 40 %, kdy byla koncentrace obou kovů ve výluhu 0 mg/l (hodnotu bude v budoucnu možno zpřesnit za použití metody AAS s elektrotermickou atomizací). Důsledkem tohoto jevu je právě prudký nárůst pH u zmíněných směsí ($\text{pH} > 10$) jak je znázorněno na **obrázku č. 6** a **č. 7**. a tento skok je způsoben zásaditým charakterem cementu, který má ve výluhu vliv již při obsahu 40 %, je-li použit samostatně, nebo při obsahu 48 %, je-li ve směsi se zeolitem. Vliv sorpční vlastnosti zeolitu je v případě rozdrcených těles významnější, již u směsí s 80 % odpadu je koncentrace niklu ve výluhu cementových těles 9 mg/l, zeolitových 4,5 mg/l a zároveň koncentrace kadmia 252 mg/l při použití cementu a 83 mg/l při použití zeolitu naproti tomu obsah zeolitu ve směsi snižuje požadovanou změnu pH. Směsi popílku po rozdrcení

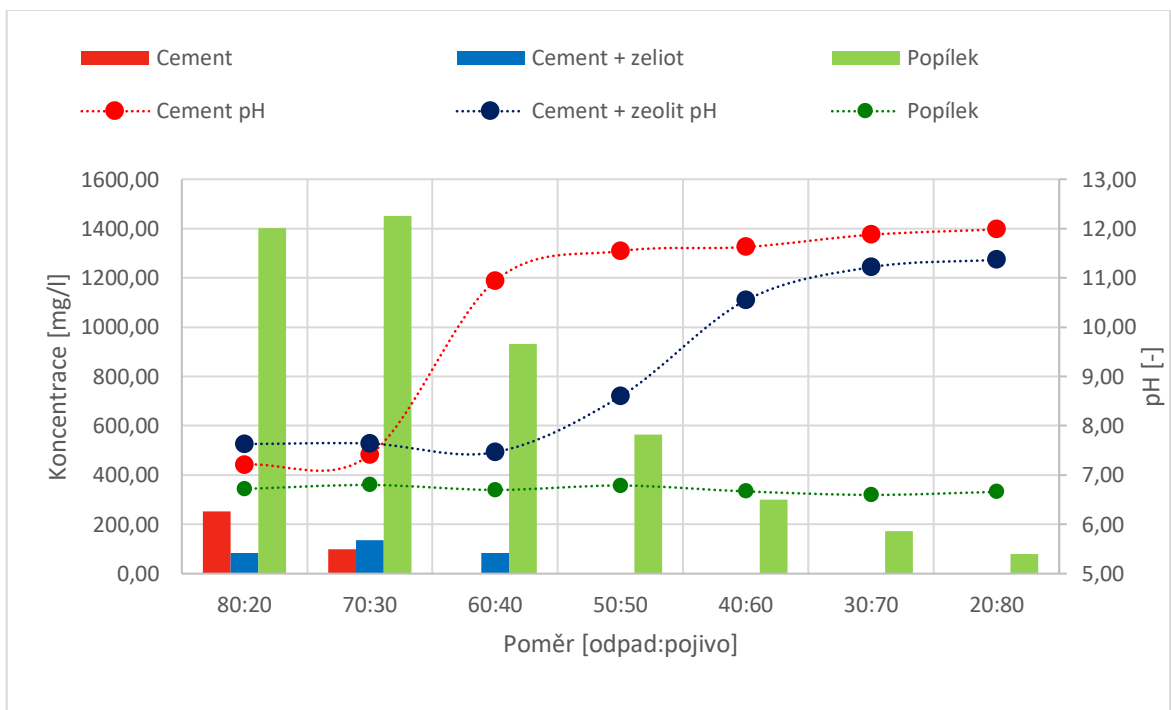
nevykazovaly ve výluhu žádný významnější rozdíl oproti jeho přípravě z monolitických těles, ale charakteristická je pro ně pouze určitá schopnost udržet stabilní hodnotu pH.

Tabulka 18 Výsledné charakteristiky výluhů připravených s/s směsí - drť

Drť					
Cement					
Poměr [odpad:pojivo]	pH [-]	c _{Ni} [mg/l]	RET [%]	c _{Cd} [mg/l]	RET [%]
80:20	7,21 ± 0,10	9,04 ± 0,20	83,6	251,80 ± 7,81	94,5
70:30	7,41 ± 0,07	6,69 ± 0,42	87,8	98,98 ± 3,65	97,8
60:40	10,94 ± 0,09	0,00	100,0	0,00	100,0
50:50	11,54 ± 0,12	0,00	100,0	0,00	100,0
40:60	11,63 ± 0,11	0,00	100,0	0,00	100,0
30:70	11,88 ± 0,10	0,00	100,0	0,00	100,0
20:80	11,98 ± 0,08	0,00	100,0	0,00	100,0
Cement + zeolit					
Poměr [odpad:pojivo]	pH [-]	c _{Ni} [mg/l]	RET [%]	c _{Cd} [mg/l]	RET [%]
80:20	7,63 ± 0,06	4,49 ± 0,08	91,8	83,23 ± 6,60	98,2
70:30	7,64 ± 0,08	3,83 ± 0,06	93,0	135,79 ± 18,49	97,0
60:40	7,46 ± 0,09	3,82 ± 0,03	93,1	84,40 ± 6,44	98,1
50:50	8,60 ± 0,12	0,86 ± 0,31	98,4	2,20 ± 0,01	100,0
40:60	10,55 ± 0,11	0,00	100,0	0,00	100,0
30:70	11,22 ± 0,09	0,00	100,0	0,00	100,0
20:80	11,37 ± 0,17	0,00	100,0	0,00	100,0
Úletový popílek					
Poměr [odpad:pojivo]	pH [-]	c _{Ni} [mg/l]	RET [%]	c _{Cd} [mg/l]	RET [%]
80:20	6,72 ± 0,03	26,93 ± 0,30	51,0	1403 ± 8	69,3
70:30	6,80 ± 0,03	16,16 ± 0,14	70,6	1451 ± 11	68,2
60:40	6,70 ± 0,03	12,19 ± 0,10	77,8	931,00 ± 19,43	79,6
50:50	6,79 ± 0,04	7,09 ± 0,04	87,1	564,00 ± 21,26	87,6
40:60	6,67 ± 0,07	8,57 ± 0,13	84,4	301,13 ± 9,39	93,4
30:70	6,60 ± 0,04	7,11 ± 0,05	87,1	171,68 ± 13,24	96,2
20:80	6,66 ± 0,03	6,14 ± 0,21	88,8	79,52 ± 11,98	98,3



Obrázek 6 Grafické znázornění koncentrace niklu ve vyluzích rozdrčených těles s rostoucím obsahem pojiva v závislosti na pH



Obrázek 7 Grafické znázornění koncentrace kadmia ve vyluzích rozdrčených těles s rostoucím obsahem pojiva v závislosti na pH

Lze tedy říci, že jako monolit není ani jedna z testovaných směsí vhodná ke S/S tohoto typu odpadu, ale mnohé z nich vykazují velký potenciál a je třeba složení ještě dále modifikovat například úpravou poměrů, hydrotermálním ošetřením zeolitu či jinými metodami.

ZÁVĚR

Cílem naší práce bylo, v návaznosti na již dříve zmíněnou diplomovou práci, pokusit se o stabilizaci/solidifikaci odpadu vznikajícího při výrobě nikelnatokadmenných akumulátorů jednak pomocí klasického cementu, poté zeolitu jako jeho částečné náhrady anebo pomocí úletového popílku.

Prvním krokem byla základní charakteristika upravovaného odpadu jednak pomocí vyluhovacího testu, jak předepisuje česká legislativa, kde odpad nevykazoval žádné abnormální hodnoty a splňoval limity druhé třídy vyluhovatelnosti, ale také TCLP testu, při kterém došlo k extrakci velkého množství toxických kovů do výluhu, konkrétně 55 mg/l niklu a 4,6 g/l kadmia, proto byla připravená S/S tělesa podrobena právě tomuto typu testu jednak jako monolit, ale také po jejich rozdrčení.

Prvním, a jak se následně ukázalo i nejúčinnějším pojivem, byl cement, který se vyznačoval poměrně velkou pevností; přes její pokles s rostoucím obsahem niklu a kadmia ve směsi, který zde figuroval jako retardér tuhnutí cementu, bylo při účinném poměru s obsahem 50 % odpadu dosaženo hodnoty 17,6 MPa. Retence niklu (80 %) a kadmia (95 %) v monolitu této solidifikační směsi nebyla dostačující pro splnění limitních hodnot definovaných společností EPA, ale v porovnání s jinými poměry splňovala požadavek co nejmenšího navýšení objemu odpadu a zároveň dostatečnou pevnost, proto je vhodné se touto směsí nadále zabývat. Retence niklu i kadmia dosahovala 100 % při vyluhování drti již při poměru s obsahem 60 % odpadu a to zejména proto, že tato směs zvýšila pH vyluhovacího činidla na hodnotu přibližně $\text{pH} = 10$, nad kterou nikl i kadmium tvoří nerozpustné sloučeniny. Tento fakt ovšem není vhodný pro praktické použití vzhledem k tomu, že se nám podařilo drtí odpad stabilizovat, ale ne solidifikovat.

Obdobných výsledků bylo dosaženo při použití pojiva cementu s náhradou 20 % navážky zeolitem, kdy i přes sníženou pevnost vlivem obsahu zeolitu bylo u potenciálně významné směsi se 40 % odpadu dosaženo hodnoty pevnosti v tlaku 12,3 MPa a přívětivé schopnosti retence niklu (85 %) i kadmia (97 %). V případě výluhu rozdrčených těles bylo taktéž při tomto poměru dosaženo hodnoty pH nad 10 a tedy k retenci niklu a kadmia 100 % v důsledku nižšího obsahu zásaditého cementu v jednotlivých solidifikačních směsích. Potenciál zeolitu jako doplňkové složky pojiva se nám podařilo prokázat a je tedy vhodné se nadále zabývat jeho modifikacemi – například zvýšení CEC hydrotermálním ošetřením či úpravou jeho poměru ve směsi s cementem.

Použití úletového popílku jako S/S pojiva tohoto typu odpadu se ukázalo jako nevhodné jednak nízkou hodnotou pevnosti, která i při obsahu odpadu 20 % solidifikační směsi dosahovala jen 7,3 MPa, a také nízkou schopností retence niklu a kadmia ať už ve formě monolitu, či ve formě drti.

Vzhledem k velkému obsahu niklu (366 mg/g) a kadmia (476 mg/g) v neupraveném odpadu se nabízí v rámci případné diplomové práce optimalizace způsobu recyklace a opětovného využití metodami extrakce kovů a následné S/S případného tuhého zbytku, který by mohl obsahovat jejich zbytková rezidua pomocí modifikace pojiv navržených v této práci.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KURAŠ, Mečislav. *Odpady, jejich využití a zneškodňování*. Třetí, upravené vydání. Praha: Český ekologický ústav, 1994. ISBN 80-850-8732-4.
- [2] *Zákon č. 541/2020 Sb.: Zákon o odpadech* [online]. Praha, 2020 [cit. 2021-12-19]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2020-541/zneni-20210101>
- [3] FILIP, Jiří a Jaroslav ORAL. *Odpadové hospodářství*. V Brně: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2003. ISBN 80-7157-682-4.
- [4] KRÁL, Jakub. Nová odpadová legislativa a její dopady. *Chemagazín*. Pardubice, 2021, XXXI(6), 8 - 9. ISSN 1210-7409.
- [5] *Vyhláška č. 273/2021 Sb.: Vyhláška o podrobnostech nakládání s odpady* [online]. 2021 [cit. 2022-05-12]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2021-273>
- [6] *CFR 40 268.48: Universal treatment standard*. In: . US, 1994, CRF 40, 268,48. Dostupné také z: <https://www.ecfr.gov/current/title-40/chapter-I/subchapter-I/part-268/subpart-D/section-268.48>
- [7] ČSN EN 196 - 1 *Metody zkoušení cementu: Část 1: Stanovení pevnosti*. Praha: Český normalizační institut, 2016.
- [8] VONDRUŠKA, Milan. Stabilizace a solidifikace: aneb Jak zneškodnit nebezpečné odpady. *Vesmír* [online]. 2005, 17. února 2005, 2005(2), 84 - 89 [cit. 2021-12-13]. Dostupné z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2005/cislo-2/stabilizace-solidifikace.html>
- [9] KAFKA, Zdeněk a Josef VOŠICKÝ. Chemická stabilizace nebezpečných složek v průmyslových odpadech. *Chemické listy* [online]. 1998, 7. dubna 1998, 1998(92), 789 - 793 [cit. 2021-12-13]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1998_10_789-793.pdf
- [10] PYTLÍK, Petr. *Technologie betonu*. Brno: Vysoké učení technické, 1997. ISBN 80-214-0779-4.
- [11] TAO, Yan, Lai ZHENYU, Hu ZHICHAO, et al. Mechanical and microstructure of magnesium potassium phosphate cement with a high concentration of Ni(II) and its leaching toxicity. *Construction and Building Materials* [online]. 2020, 245 [cit. 2022-05-15]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.118425

- [12] BEDNAŘÍK PH.D., doc. Ing. Vratislav a Prof. Ing. Milan VONDRUŠKA CSC. *Stabilizace/solidifikace nebezpečných odpadů pomocí popílku* [online]. Fakulta technologická Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně [cit. 2021-12-13]. Dostupné z: <https://odpady-online.cz/stabilizacesolidifikace-nebezpecnych-odpadu-pomoci-popilku/>
- [13] BEDNARIK, Vratislav, Milan VONDRUSKA, Marek SILD a Eva VONDRUSKOVA. Characterization of Products from Fluidized-Bed Combustion of Coal. *Journal of the Air & Waste Management Association* [online]. 2011, **50**(11), 1920-1928 [cit. 2022-05-15]. ISSN 1096-2247. Dostupné z: doi:10.1080/10473289.2000.10464232
- [14] VINTER, Štěpán. *Stabilizace/solidifikace nebezpečných odpadů pomocí silikonových polymerů*. Zlín, 2018. Disertační práce. Fakulta technologická UTB Zlín. Vedoucí práce Doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.
- [15] MILLER, Christopher M., Stephen E. DUIRK a Kevin H. GARDNER. Chromium Leaching from a Silicone Foam-Encapsulated Mixed Waste Surrogate. *Environmental Science & Technology* [online]. 2000, **34**(3), 455-460 [cit. 2022-05-15]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es9812958
- [16] BARTŮNEK, Jan. *Výzkum aplikace asfaltových emulzí pro stabilizaci/solidifikaci odpadů*. Zlín, 2004. Diplomová práce. Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Prof. Ing. Milan Vondruška, CSc.
- [17] *Česká technická norma - ČSN EN 16070:2014: Výrobky používané pro úpravu vody určené k lidské spotřebě – Přírodní zeolit*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014.
- [18] JULINOVÁ, Markéta. *Výskyt a vlastnosti polutantů: poznámky k vybraným kapitolám*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2016. ISBN 978-80-7454-584-9.
- [19] SHANABLEH, A. a A. KHARABSHEH. Stabilization of Cd, Ni and Pb in soil using natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 1996, **45**(2-3), 207-217 [cit. 2022-05-15]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/0304-3894(95)00093-3
- [20] *Princip NiCd akumulátorů* [online]. Battex spol [cit. 2021-12-19]. Dostupné z: <http://www.battex.info/hermeticke-akumulatory/nicd-akumulatory/princip>
- [21] PRCHAL, PRÁCE Bc JIŘÍ; PLÉHA, DAVID. VLIV LIOH NA PARAMETRY ALKALICKÝCH AKUMULÁTORŮ.

- [22] *Baterie a akumulátory* [online]. Ministerstvo životního prostředí [cit. 2021-12-19]. Dostupné z: https://www.mzp.cz/cz/baterie_akumulatory
- [23] *Recyklace Ni - Cd akumulátorů* [online]. [cit. 2021-12-19]. Dostupné z: <http://odpadovy-hospodar.cz/recyklace/recyklace-ni-cd-akumulatoru>
- [24] KOVALČÍKOVÁ, Tatiana. *Obecná a anorganická chemie: studijní text pro SPŠCH*. 3., upr. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2004. ISBN 80-863-6910-2.
- [25] Kupec J. *Toxikologie*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2004.
- [26] Obrázky z vlastního zdroje vyfotografované na Patologicko-anatomickém oddělení Krajské nemocnice Tomáše Bati ve Zlíně
- [27] TAO, Yan, Lai ZHENYU, Hu ZHICHAO, et al. Mechanical and microstructure of magnesium potassium phosphate cement with a high concentration of Ni(II) and its leaching toxicity. *Construction and Building Materials* [online]. 2020, **245** [cit. 2022-05-16]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.118425
- [28] PINARLI, VEDAT, GIZEM KARACA, GURAY SALIHOGLU a NEZIH KAMIL SALIHOGLU. Stabilization and Solidification of Waste Phosphate Sludge Using Portland Cement and Fly Ash as Cement Substitute. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* [online]. 2005, **40**(9), 1763-1774 [cit. 2022-05-16]. ISSN 1093-4529. Dostupné z: doi:10.1081/ESE-200068051
- [29] HE, Yuanjin, Zhenyu LAI, Tao YAN, et al. Effect of Cd²⁺ on early hydration process of magnesium phosphate cement and its leaching toxicity properties. *Construction and Building Materials* [online]. 2019, **209**, 32-40 [cit. 2022-05-16]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.03.075
- [30] LIU, Shejiang, Chen MIAO, Shanshan YAO, Hui DING a Kai ZHANG. Soil stabilization/solidification (S/S) agent---water-soluble thiourea formaldehyde (WTF) resin: Mechanism and performance with cadmium (II). *Environmental Pollution* [online]. 2021, **272** [cit. 2022-05-16]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2020.116025
- [31] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. Třetí, upravené vydání. Ostrava: Pavel Klouda - nakladatelství Pavko, 2016. ISBN 978-80-86369-22-8.
- [32] DASTYCH, Milan. *Instrumentální technika: obor zdravotní laborant*. Brno: Masarykova univerzita, 2007. ISBN 978-80-210-4226-1.

- [33] KRAMÁŘOVÁ, D.; ALTNGEREL, B.; LAZARKOVA, Zuzana. Determination of heavy metals and nutrition values in broccoli. *Ecological Chemistry and Engineering. A*, 2009, 16.12: 1585-1590.
- [34] AZIZ, Abdul; ULLAH, Shah Mohammad; ULLAH, MD Rafique. Arsen v zrnech rýže v Sonargaon, Bangladéš. *Bangladesh Journal of Botany*, 2015, 44.1: 85-89.
- [35] PAVLÍKOVÁ, Denisa. *Stanovení rizikových prvků v medu*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2013, 42 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/25214>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Slavík, Roman.
- [36] HORÁKOVÁ, Marta, Peter LISCHKE a Alexander GRÜNWALD. *Chemické a fyzikální metody analýzy vod: celostátní vysokoškolská příručka pro stud. VŠCHT stud. oboru technologie vody*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986.
- [37] *Pokyny pro měření sypné hustoty* [online]. ARPRO [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: <https://www.arpro.com/contentassets/28c901f3d90a4ea999fe6131c11feba1/arpro-pokyny-pro-meni-sypne-hustoty-cz.pdf>
- [38] ČSN CEN ISO/TS 17892-3 (721007): *Geotechnický průzkum a zkoušení - Laboratorní zkoušky zemin - Část 3: Stanovení zdánlivé hustoty pevných částic zemin pomocí pyknometru*. Praha: Český normalizační institut, 2005.
- [39] ČSN EN 12457-4 (838005): *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*. Praha: Český normalizační institut, 2003.
- [40] *Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure*. US: EPA, 1992.
- [41] VINTER, S., M.T. MONTANES, V. BEDNARIK a P. HRIVNOVA. Stabilization/solidification of hot dip galvanizing ash using different binders. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2016, **320**, 105-113 [cit. 2022-05-15]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2016.08.023
- [42] ZBÍRAL, Jiří, Ivo HONSA, Stanislav MALÝ a Martin VÁŇA. *Analýza půd*. Vyd. 3., přeprac. a rozš. Brno: Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský, 2011. Jednotné pracovní postupy. ISBN 978-80-7401-040-8.

- [43] ČERMÁKOVÁ, Ludmila. *Analytická chemie 2: Instrumentální analýza*. Praha: STNL, 1980. ISBN 04-603-80.
- [44] *Úloha č. 3.: Argentometrické stanovení chloridů* [online]. Zlín: Fakulta technologická, UTB Zlín [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: <http://analchem.cz/>
- [45] *Laboratorní stanovení síranů ve vodném roztoku: C. Nefelometrické fotometrické stanovení síranů* [online]. Praha: VŠCHT Praha [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: <http://uen.vscht.cz/files/uzel/0008729/lav-218-02.pdf?redirected>
- [46] *Laboratorní stanovení síranů ve vodném roztoku: B. Stanovení síranů titrací* [online]. Praha: VŠCHT Praha [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: <http://uen.vscht.cz/files/uzel/0008729/lav-218-02.pdf?redirected>
- [47] Standard Methods Committee of the American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation. 5310 total organic carbon (toc) In: *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*. Lipps WC, Baxter TE, Braun-Howland E, editors. Washington DC: APHA Press.
- [48] *Úloha č. 9.: Stanovení hydroxidu a uhličitanu vedle sebe dle Winklera* [online]. Zlín: Fakulta technologická, UTB Zlín [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: <http://analchem.cz/>
- [49] *Cement Hranice: SUPERCEMENT® CEM I 42,5 R* [online]. Hranice, 2017 [cit. 2022-05-16]. Dostupné z: <https://www.cement.cz/supercement>
- [50] ROUCHALOVÁ, Kamila. *Studium kationtové kapacity syntetických zeolitů připravených z odpadních kaolínů*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2016, 56 s. (61-422). Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/38081>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Slavík, Roman.
- [51] VINTER, Štěpán. *Stabilizace/solidifikace odpadu s vysokým obsahem cínu*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2011, 73 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/18258>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Bednařík, Vratislav.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

S/S	Stabilizace/solidifikace
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
XRF	Rentgenová fluorescenční spektrometrie
NiCd	Nikelnato-kademnaté akumulátory
UV/VIS	Ultrafialová a viditelná spektrometrie
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
US EPA	U.S. Enviromental Protection Agency
S-IN	Skládka inertního odpadu
SOO	Skládka ostatního odpadu
S-NO	Skládka nebezpečného odpadu
BAT	Nejlepší dostupné techniky
UTS	Universal treatment standard
CFR	Code of Federal Regulations
MPC	Hořečnato-fosfátový cement
WTF	Thiomočovinoformaldehydová pryskyřice
RET	Retence
ISE	Iontově selektivní elektroda
EMN	Elektromotorické napětí
CEC	Kationtová výměnná kapacita
TOC	Celkový organický uhlík (Total Organic Carbon)
DOC	Rozpuštěný organický uhlík (Dissolved Organic Carbon)
TC	Celkový uhlík (Total Carbon)
IC	Anorganický uhlík (Inorganic Carbon)

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1 Ilustrační fotografie karcinomu (vlevo) a nádorových buněk v cytologickém preparátu pleurálního punktátu obarvenému barvením hematoxylin-eosin (vpravo) [26].</i>	<i>24</i>
<i>Obrázek 2 Histogram četností jednotlivých frakcí</i>	<i>49</i>
<i>Obrázek 3 XRF spektrum prvků odpadu metodikou "default"</i>	<i>51</i>
<i>Obrázek 4 Grafické znázornění koncentrace niklu ve vyluzích monolitických těles s rostoucím obsahem pojiva v závislosti na pH</i>	<i>55</i>
<i>Obrázek 5 Grafické znázornění koncentrace kadmia ve vyluzích monolitických těles s rostoucím obsahem pojiva v závislosti na pH</i>	<i>56</i>
<i>Obrázek 6 Grafické znázornění koncentrace niklu ve vyluzích rozdrčených těles s rostoucím obsahem pojiva v závislosti na pH.....</i>	<i>58</i>
<i>Obrázek 7 Grafické znázornění koncentrace kadmia ve vyluzích rozdrčených těles s rostoucím obsahem pojiva v závislosti na pH</i>	<i>58</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1 Nejvyšše přípustné hodnoty ukazatelů pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti [5]</i>	14
<i>Tabulka 2 Program mineralizace</i>	38
<i>Tabulka 3 Vlnové délky a rozsahy kalibrací použitý pro jednotlivá stanovení AAS.....</i>	41
<i>Tabulka 4 Charakteristiky plamene při optimalizaci dle koncentrace prvků ve vzorku</i>	41
<i>Tabulka 5 Navážky odpadu a pojiva pro přípravu cementových směsí.....</i>	45
<i>Tabulka 6 Navážky odpadu a pojiva pro přípravu cementových směsí (20 % zeolit)</i>	45
<i>Tabulka 7 Navážky odpadu a pojiva pro přípravu směsí s úletovým popílkem.....</i>	45
<i>Tabulka 8 Navážky odpadu a pojiva pro přípravu těles slepého stanovení</i>	46
<i>Tabulka 9 Síťová analýza vzorku odpadu</i>	49
<i>Tabulka 10 Hodnoty stanovení sušiny odpadu</i>	50
<i>Tabulka 11 Hodnoty stanovení sypné hustoty.....</i>	50
<i>Tabulka 12 Hodnoty stanovení hustoty pyknometricky</i>	50
<i>Tabulka 13 Hodnoty stanovení ztráty žháním</i>	50
<i>Tabulka 14 Hodnoty základních charakteristik neupraveného odpadu</i>	52
<i>Tabulka 15 Celkový obsah niklu a kadmia v neupraveném odpadu.....</i>	52
<i>Tabulka 16 Výsledné charakteristiky vyluhů připravených s/s směsí - monolit</i>	54
<i>Tabulka 16 Výsledné charakteristiky vyluhů připravených s/s směsí – monolit (pokračování)</i>	55
<i>Tabulka 17 Výsledné charakteristiky vyluhů připravených s/s směsí - drť</i>	57

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: VÝSLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ PEVNOSTI V TLAKU JEDNOTLIVÝCH S/S TĚLES	70
PŘÍLOHA P II: VÝSLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ PH VE VÝLUZÍCH JEDNOTLIVÝCH S/S SMĚSÍ	72
PŘÍLOHA P III: VÝSLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ KONDUKTIVITY VE VÝLUZÍCH JEDNOTLIVÝCH S/S SMĚSÍ	74
PŘÍLOHA P IV: VÝSLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ ROZPUŠTĚNÝCH LÁTEK VE VÝLUZÍCH JEDNOTLIVÝCH S/S SMĚSÍ	76
PŘÍLOHA P V: VÝSLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ OBSAHU NIKLU VE VÝLUZÍCH JEDNOTLIVÝCH S/S SMĚSÍ	78
PŘÍLOHA P VI: VÝSLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ OBSAHU KADMIA VE VÝLUZÍCH JEDNOTLIVÝCH S/S SMĚSÍ	80

PŘÍLOHA P I: VÝSLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ PEVNOSTI V TLAKU JEDNOTLIVÝCH S/S TĚLES

CEMENT

Poměr [odpad:pojivo]	σ_1 [MPa]	σ_2 [MPa]	σ_3 [MPa]	σ_4 [MPa]	Průměr [MPa]
80:20	4,43	4,95	4,60	5,02	4,75 ± 0,43
70:30	7,68	8,59	8,34	8,21	8,21 ± 0,65
60:40	14,64	13,36	14,06	14,07	14,03 ± 0,92
50:50	18,65	16,89	17,55	17,45	17,64 ± 1,26
40:60	20,61	19,77	19,78	20,13	20,07 ± 0,60
30:70	22,80	25,65	23,17	23,41	23,76 ± 2,05
20:80	33,25	32,34	32,12	32,07	32,45 ± 0,85

CEMENT + ZEOLIT

Poměr [odpad:pojivo]	σ_1 [MPa]	σ_2 [MPa]	σ_3 [MPa]	σ_4 [MPa]	Průměr [MPa]
80:20	4,95	4,94	4,45	4,81	4,79 ± 0,36
70:30	6,62	6,92	6,11	6,24	6,47 ± 0,58
60:40	8,05	9,41	8,06	8,56	8,52 ± 0,97
50:50	8,55	11,36	10,57	10,02	10,12 ± 2,01
40:60	12,05	13,03	11,04	12,88	12,25 ± 1,43
30:70	26,38	21,09	26,39	25,97	24,96 ± 3,80
20:80	30,84	25,90	24,24	24,15	26,28 ± 4,80

ÚLETOVÝ POPIEK

Poměr [odpad:pojivo]	σ_1 [MPa]	σ_2 [MPa]	σ_3 [MPa]	σ_4 [MPa]	Průměr [MPa]
80:20	0,87	0,00	1,06	0,00	0,48 ± 0,76
70:30	1,35	1,34	1,33	1,40	1,36 ± 0,05
60:40	1,34	1,32	1,33	1,30	1,32 ± 0,03
50:50	1,32	1,32	1,32	1,27	1,31 ± 0,04
40:60	2,48	2,15	2,14	2,28	2,26 ± 0,24
30:70	3,62	3,29	4,08	3,97	3,74 ± 0,57
20:80	6,89	7,73	7,24	7,18	7,26 ± 0,60

SLEPÝ POKUS

Poměr [odpad:pojivo]	σ_1 [MPa]	σ_2 [MPa]	σ_3 [MPa]	σ_4 [MPa]	Průměr [MPa]
80:20	6,27	7,30	6,89	6,92	6,84 ± 0,74
70:30	37,93	36,41	35,44	36,22	36,50 ± 1,78
60:40	41,44	39,23	40,02	40,78	40,37 ± 1,59
50:50	45,96	45,42	45,65	45,53	45,64 ± 0,39
40:60	41,86	41,05	41,5	41,15	41,39 ± 0,58
30:70	33,64	32,76	33,2	32,98	33,15 ± 0,63
20:80	40,84	40,56	40,24	40,37	40,50 ± 0,43
POPÍLEK	8,18	8,19	8,97	8,56	8,48 ± 0,57

PŘÍLOHA P II: VÝSLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ PH VE VÝLUZÍCH JEDNOTLIVÝCH S/S SMĚSÍ

MONOLIT

CEMENT

Poměr [odpad:pojivo]	pH ₁ [-]	pH ₂ [-]	pH ₃ [-]	Průměr [-]
80:20	4,87	4,70	4,76	4,77 ± 0,22
70:30	5,20	4,71	4,92	4,94 ± 0,65
60:40	4,96	4,89	4,93	4,92 ± 0,09
50:50	5,25	4,97	5,04	5,09 ± 0,37
40:60	4,97	4,95	4,96	4,96 ± 0,02
30:70	5,15	4,95	5,01	5,04 ± 0,27
20:80	5,35	4,92	5,11	5,13 ± 0,55

CEMENT + ZEOLIT

Poměr [odpad:pojivo]	pH ₁ [-]	pH ₂ [-]	pH ₃ [-]	Průměr [-]
80:20	4,64	4,78	4,69	4,70 ± 0,19
70:30	4,65	4,87	4,75	4,76 ± 0,28
60:40	4,69	4,69	4,63	4,67 ± 0,07
50:50	4,73	4,79	4,75	4,76 ± 0,08
40:60	4,68	4,84	4,74	4,75 ± 0,21
30:70	4,82	4,81	4,80	4,81 ± 0,03
20:80	4,81	4,86	4,83	4,83 ± 0,07

ÚLETOVÝ POPÍLEK

Poměr [odpad:pojivo]	pH ₁ [-]	pH ₂ [-]	pH ₃ [-]	Průměr [-]
80:20	7,05	5,26	5,10	5,80 ± 2,54
70:30	5,60	5,64	5,62	5,62 ± 0,05
60:40	5,06	5,12	5,10	5,09 ± 0,08
50:50	5,08	4,83	4,91	4,94 ± 0,33
40:60	5,10	4,58	4,86	4,85 ± 0,68
30:70	5,71	4,99	5,31	5,34 ± 0,95
20:80	5,91	4,49	5,06	5,15 ± 1,85

DRŤ

CEMENT

Poměr [odpad:pojivo]	pH ₁ [-]	pH ₂ [-]	pH ₃ [-]	Průměr [-]
80:20	7,18	7,25	7,20	7,21 ± 0,10
70:30	7,38	7,43	7,41	7,41 ± 0,07
60:40	10,91	10,98	10,93	10,94 ± 0,09
50:50	11,50	11,59	11,54	11,54 ± 0,12
40:60	11,59	11,67	11,62	11,63 ± 0,11
30:70	11,84	11,91	11,88	11,88 ± 0,10
20:80	11,95	12,01	11,99	11,98 ± 0,08

CEMENT + ZEOLIT

Poměr [odpad:pojivo]	pH ₁ [-]	pH ₂ [-]	pH ₃ [-]	Průměr [-]
80:20	7,61	7,65	7,63	7,63 ± 0,06
70:30	7,61	7,67	7,64	7,64 ± 0,08
60:40	7,43	7,50	7,46	7,46 ± 0,09
50:50	8,55	8,64	8,60	8,60 ± 0,12
40:60	10,51	10,59	10,54	10,55 ± 0,11
30:70	11,18	11,25	11,22	11,22 ± 0,09
20:80	11,31	11,44	11,35	11,37 ± 0,17

ÚLETOVÝ POPÍLEK

Poměr [odpad:pojivo]	pH ₁ [-]	pH ₂ [-]	pH ₃ [-]	Průměr [-]
80:20	6,71	6,73	6,72	6,72 ± 0,03
70:30	6,79	6,81	6,80	6,80 ± 0,03
60:40	6,69	6,71	6,70	6,70 ± 0,03
50:50	6,77	6,80	6,79	6,79 ± 0,04
40:60	6,65	6,70	6,66	6,67 ± 0,07
30:70	6,61	6,58	6,60	6,60 ± 0,04
20:80	6,65	6,67	6,66	6,66 ± 0,03

PŘÍLOHA P III: VÝSLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ KONDUKTIVITY VE VÝLUZÍCH JEDNOTLIVÝCH S/S SMĚSÍ

MONOLIT

CEMENT

Poměr [odpad:pojivo]	γ_1 [mS/cm]	γ_2 [mS/cm]	γ_3 [mS/cm]	Průměr [mS/cm]
80:20	2,17	1,93	2,05	2,05 ± 0,32
70:30	2,71	1,99	2,45	2,38 ± 0,94
60:40	2,38	2,28	2,33	2,33 ± 0,13
50:50	2,81	2,45	2,62	2,63 ± 0,47
40:60	2,46	2,45	2,46	2,46 ± 0,01
30:70	2,75	2,45	2,55	2,58 ± 0,39
20:80	2,95	2,49	2,83	2,75 ± 0,60

CEMENT + ZEOLIT

Poměr [odpad:pojivo]	γ_1 [mS/cm]	γ_2 [mS/cm]	γ_3 [mS/cm]	Průměr [mS/cm]
80:20	1,77	2,06	1,91	1,91 ± 0,37
70:30	1,82	2,22	1,98	2,01 ± 0,52
60:40	1,91	1,95	1,93	1,93 ± 0,04
50:50	2,03	2,19	2,10	2,11 ± 0,22
40:60	1,96	2,28	2,12	2,12 ± 0,42
30:70	2,21	2,25	2,22	2,23 ± 0,06
20:80	2,26	2,34	2,30	2,30 ± 0,10

ÚLETOVÝ POPÍLEK

Poměr [odpad:pojivo]	γ_1 [mS/cm]	γ_2 [mS/cm]	γ_3 [mS/cm]	Průměr [mS/cm]
80:20	2,75	3,02	2,93	2,90 ± 0,35
70:30	3,17	3,55	3,34	3,35 ± 0,50
60:40	2,73	3,13	2,95	2,93 ± 0,52
50:50	2,87	2,68	2,77	2,77 ± 0,25
40:60	2,94	2,30	2,78	2,67 ± 0,84
30:70	3,55	3,13	3,28	3,32 ± 0,55
20:80	3,75	2,24	3,17	3,05 ± 1,97

DRŤ

CEMENT

Poměr [odpad:pojivo]	γ_1 [mS/cm]	γ_2 [mS/cm]	γ_3 [mS/cm]	Průměr [mS/cm]
80:20	3,36	3,39	3,37	3,37 ± 0,05
70:30	3,43	3,48	3,45	3,45 ± 0,07
60:40	3,77	3,80	3,78	3,78 ± 0,05
50:50	4,52	4,57	4,54	4,54 ± 0,07
40:60	4,69	4,71	4,70	4,70 ± 0,03
30:70	5,69	5,72	5,71	5,71 ± 0,04
20:80	6,22	6,25	6,23	6,23 ± 0,04

CEMENT + ZEOLIT

Poměr [odpad:pojivo]	γ_1 [mS/cm]	γ_2 [mS/cm]	γ_3 [mS/cm]	Průměr [mS/cm]
80:20	3,29	3,33	3,30	3,31 ± 0,06
70:30	3,34	3,40	3,37	3,37 ± 0,08
60:40	3,25	3,27	3,26	3,26 ± 0,03
50:50	3,30	3,28	3,30	3,29 ± 0,03
40:60	3,40	3,46	3,44	3,43 ± 0,08
30:70	3,82	3,88	3,84	3,85 ± 0,08
20:80	4,01	3,98	4,00	4,00 ± 0,03

ÚLETOVÝ POPÍLEK

Poměr [odpad:pojivo]	γ_1 [mS/cm]	γ_2 [mS/cm]	γ_3 [mS/cm]	Průměr [mS/cm]
80:20	3,49	3,52	3,50	3,50 ± 0,04
70:30	4,01	3,97	3,99	3,99 ± 0,05
60:40	4,22	4,15	4,19	4,19 ± 0,09
50:50	4,41	4,45	4,44	4,43 ± 0,05
40:60	4,36	4,42	4,39	4,39 ± 0,08
30:70	4,56	4,53	4,52	4,54 ± 0,05
20:80	4,70	4,74	4,72	4,72 ± 0,06

**PŘÍLOHA P IV: VÝSLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ
ROZPUŠTĚNÝCH LÁTEK VE VÝLUZÍCH JEDNOTLIVÝCH S/S
SMĚSÍ**

MONOLIT:

CEMENT

Poměr [odpad:pojivo]	RL ₁ [g/l]	RL ₂ [g/l]	RL ₃ [g/l]	Průměr [g/l]
80:20	2,83	2,56	2,62	2,67 ± 0,35
70:30	3,56	2,52	3,12	3,07 ± 1,36
60:40	2,88	2,82	2,85	2,85 ± 0,08
50:50	3,45	2,96	3,17	3,19 ± 0,64
40:60	2,87	2,87	2,88	2,87 ± 0,01
30:70	2,63	2,86	2,81	2,77 ± 0,30
20:80	3,33	2,85	3,05	3,08 ± 0,63

CEMENT + ZEOLIT

Poměr [odpad:pojivo]	RL ₁ [g/l]	RL ₂ [g/l]	RL ₃ [g/l]	Průměr [g/l]
80:20	2,20	2,89	2,48	2,52 ± 0,90
70:30	2,33	2,94	2,55	2,61 ± 0,80
60:40	2,37	2,38	2,36	2,37 ± 0,03
50:50	2,35	2,73	2,48	2,52 ± 0,50
40:60	2,39	2,8	2,62	2,60 ± 0,53
30:70	2,55	2,74	2,64	2,64 ± 0,25
20:80	2,56	2,75	2,67	2,66 ± 0,25

ÚLETOVÝ POPÍLEK

Poměr [odpad:pojivo]	RL ₁ [g/l]	RL ₂ [g/l]	RL ₃ [g/l]	Průměr [g/l]
80:20	5,59	4,74	5,11	5,15 ± 1,11
70:30	5,35	5,19	5,28	5,27 ± 0,21
60:40	4,31	4,3	4,29	4,30 ± 0,03
50:50	3,72	3,48	3,52	3,57 ± 0,31
40:60	4,43	4,67	4,53	4,54 ± 0,31
30:70	5,43	4,93	5,16	5,17 ± 0,65
20:80	5,7	4,54	5,04	5,09 ± 1,51

DRŤ

CEMENT

Poměr [odpad:pojivo]	RL ₁ [g/l]	RL ₂ [g/l]	RL ₃ [g/l]	Průměr [g/l]
80:20	4,17	4,15	4,16	4,16 ± 0,03
70:30	4,11	4,05	4,13	4,10 ± 0,10
60:40	4,22	4,25	4,19	4,22 ± 0,08
50:50	4,28	4,30	4,29	4,29 ± 0,03
40:60	4,37	4,35	4,35	4,36 ± 0,03
30:70	4,64	4,66	4,63	4,64 ± 0,04
20:80	4,85	4,80	4,83	4,83 ± 0,07

CEMENT + ZEOLIT

Poměr [odpad:pojivo]	RL ₁ [g/l]	RL ₂ [g/l]	RL ₃ [g/l]	Průměr [g/l]
80:20	3,90	3,88	3,87	3,88 ± 0,04
70:30	3,99	4,05	4,01	4,02 ± 0,08
60:40	3,86	3,84	3,85	3,85 ± 0,03
50:50	3,71	3,75	3,70	3,72 ± 0,07
40:60	3,89	3,93	3,91	3,91 ± 0,05
30:70	4,15	4,10	4,11	4,12 ± 0,07
20:80	4,22	4,20	4,23	4,22 ± 0,04

ÚLETOVÝ POPÍLEK

Poměr [odpad:pojivo]	RL ₁ [g/l]	RL ₂ [g/l]	RL ₃ [g/l]	Průměr [g/l]
80:20	5,65	5,60	5,64	5,63 ± 0,07
70:30	5,88	5,81	5,85	5,85 ± 0,09
60:40	6,06	6,10	6,02	6,06 ± 0,10
50:50	6,14	6,20	6,16	6,17 ± 0,08
40:60	5,76	5,80	5,78	5,78 ± 0,05
30:70	5,82	5,77	5,80	5,80 ± 0,07
20:80	6,00	5,94	5,97	5,97 ± 0,08

PŘÍLOHA P V: VÝLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ OBSAHU NIKLU VE VÝLUZÍCH JEDNOTLIVÝCH S/S SMĚSÍ

MONOLIT

CEMENT

Poměr [odpad:pojivo]	C _{Ni1} [mg/l]	C _{Ni2} [mg/l]	C _{Ni3} [mg/l]	Průměr [mg/l]
80:20	46,59	28,53	34,12	36,41 ± 23,55
70:30	21,31	24,62	22,06	22,66 ± 4,31
60:40	19,86	17,57	18,57	18,67 ± 2,99
50:50	18,46	3,04	10,93	10,81 ± 20,11
40:60	13,64	12,82	13,08	13,18 ± 1,07
30:70	9,46	7,75	8,38	8,53 ± 2,23
20:80	4,59	4,63	4,61	4,61 ± 0,06

CEMENT + ZEOLIT

Poměr [odpad:pojivo]	C _{Ni1} [mg/l]	C _{Ni2} [mg/l]	C _{Ni3} [mg/l]	Průměr [mg/l]
80:20	26,52	37,28	31,72	31,84 ± 14,03
70:30	27,69	37,07	32,15	32,30 ± 12,23
60:40	23,27	16,90	19,88	20,02 ± 8,31
50:50	18,81	15,02	17,04	16,96 ± 4,94
40:60	8,51	7,91	8,32	8,24 ± 0,78
30:70	10,32	10,56	10,44	10,44 ± 0,31
20:80	5,96	6,58	6,25	6,26 ± 0,81

ÚLETOVÝ POPÍLEK

Poměr [odpad:pojivo]	C _{Ni1} [mg/l]	C _{Ni2} [mg/l]	C _{Ni3} [mg/l]	Průměr [mg/l]
80:20	3,90	26,82	21,14	17,29 ± 29,89
70:30	34,63	18,13	25,37	26,04 ± 21,52
60:40	41,90	26,82	31,75	33,49 ± 19,66
50:50	20,99	26,82	23,18	23,66 ± 7,60
40:60	22,55	19,01	20,98	20,85 ± 4,62
30:70	21,47	26,82	22,86	23,72 ± 6,98
20:80	22,09	9,97	16,24	16,10 ± 15,80

DRŤ

CEMENT

Poměr [odpad:pojivo]	c _{Ni1} [mg/l]	c _{Ni2} [mg/l]	c _{Ni3} [mg/l]	Průměr [mg/l]
80:20	8,96	9,11	9,04	9,04 ± 0,20
70:30	6,72	6,84	6,52	6,69 ± 0,42
60:40	0,00	0,00	0,00	0,00
50:50	0,00	0,00	0,00	0,00
40:60	0,00	0,00	0,00	0,00
30:70	0,00	0,00	0,00	0,00
20:80	0,00	0,00	0,00	0,00

CEMENT + ZEOLIT

Poměr [odpad:pojivo]	c _{Ni1} [mg/l]	c _{Ni2} [mg/l]	c _{Ni3} [mg/l]	Průměr [mg/l]
80:20	4,46	4,52	4,49	4,49 ± 0,08
70:30	3,81	3,85	3,83	3,83 ± 0,06
60:40	3,81	3,83	3,82	3,82 ± 0,03
50:50	0,85	0,98	0,74	0,86 ± 0,31
40:60	0,00	0,00	0,00	0,00
30:70	0,00	0,00	0,00	0,00
20:80	0,00	0,00	0,00	0,00

ÚLETOVÝ POPÍLEK

Poměr [odpad:pojivo]	c _{Ni1} [mg/l]	c _{Ni2} [mg/l]	c _{Ni3} [mg/l]	Průměr [mg/l]
80:20	26,82	27,05	26,91	26,93 ± 0,30
70:30	16,12	16,23	16,12	16,16 ± 0,14
60:40	12,14	12,20	12,22	12,19 ± 0,10
50:50	7,09	7,07	7,10	7,09 ± 0,04
40:60	8,61	8,50	8,59	8,57 ± 0,13
30:70	7,09	7,12	7,11	7,11 ± 0,05
20:80	6,22	6,06	6,16	6,14 ± 0,21

PŘÍLOHA P VI: VÝSLEDNÉ HODNOTY STANOVENÍ OBSAHU KADMIA VE VÝLUZÍCH JEDNOTLIVÝCH S/S SMĚSÍ

MONOLIT

CEMENT

Poměr [odpad:pojivo]	C _{Cd1} [mg/l]	C _{Cd2} [mg/l]	C _{Cd3} [mg/l]	Průměr [mg/l]
80:20	420,91	493,40	475,13	463,15 ± 94,52
70:30	424,69	340,55	498,05	421,10 ± 205,38
60:40	268,80	286,05	274,12	276,32 ± 22,49
50:50	255,08	242,00	250,78	249,29 ± 17,06
40:60	162,90	159,65	160,28	160,94 ± 4,24
30:70	108,79	108,15	108,54	108,49 ± 0,83
20:80	70,43	64,55	68,47	67,82 ± 7,67

CEMENT + ZEOLIT

Poměr [odpad:pojivo]	C _{Cd1} [mg/l]	C _{Cd2} [mg/l]	C _{Cd3} [mg/l]	Průměr [mg/l]
80:20	240,44	558,30	378,74	392,49 ± 414,49
70:30	260,21	468,85	356,15	361,74 ± 272,07
60:40	250,05	246,25	249,01	248,44 ± 4,95
50:50	217,92	198,75	206,03	207,57 ± 25,00
40:60	150,08	167,55	155,45	157,69 ± 22,79
30:70	114,46	104,25	110,66	109,79 ± 13,31
20:80	68,55	62,65	65,20	65,46 ± 7,69

ÚLETOVÝ POPÍLEK

Poměr [odpad:pojivo]	C _{Cd1} [mg/l]	C _{Cd2} [mg/l]	C _{Cd3} [mg/l]	Průměr [mg/l]
80:20	2998	4714	3680	3797 ± 2237
70:30	1217	2415	1830	1821 ± 1561
60:40	760,40	765,50	763,20	763,03 ± 6,65
50:50	499,70	436,50	478,10	471,43 ± 82,41
40:60	506,00	220,00	362,18	362,73 ± 372,94
30:70	272,40	306,25	294,70	291,12 ± 44,14
20:80	154,10	109,35	137,60	133,68 ± 58,35

DRŤ

CEMENT

Poměr [odpad:pojivo]	C _{Cd1} [mg/l]	C _{Cd2} [mg/l]	C _{Cd3} [mg/l]	Průměr [mg/l]
80:20	252,20	248,61	254,60	251,80 ± 7,81
70:30	99,50	100,12	97,32	98,98 ± 3,65
60:40	0,00	0,00	0,00	0,00
50:50	0,00	0,00	0,00	0,00
40:60	0,00	0,00	0,00	0,00
30:70	0,00	0,00	0,00	0,00
20:80	0,00	0,00	0,00	0,00

CEMENT + ZEOLIT

Poměr [odpad:pojivo]	C _{Cd1} [mg/l]	C _{Cd2} [mg/l]	C _{Cd3} [mg/l]	Průměr [mg/l]
80:20	85,50	80,44	83,74	83,23 ± 6,60
70:30	138,85	127,17	141,35	135,79 ± 18,49
60:40	87,00	82,06	84,15	84,40 ± 6,44
50:50	2,21	2,20	2,21	2,20 ± 0,01
40:60	0,00	0,00	0,00	0,00
30:70	0,00	0,00	0,00	0,00
20:80	0,00	0,00	0,00	0,00

ÚLETOVÝ POPÍLEK

Poměr [odpad:pojivo]	C _{Cd1} [mg/l]	C _{Cd2} [mg/l]	C _{Cd3} [mg/l]	Průměr [mg/l]
80:20	1400	1402	1406	1403 ± 8
70:30	1457	1450	1448	1451 ± 11
60:40	924,00	938,90	930,10	931,00 ± 19,43
50:50	573,50	557,20	561,30	564,00 ± 21,26
40:60	297,40	304,60	301,40	301,13 ± 9,39
30:70	176,25	166,10	172,70	171,68 ± 13,24
20:80	84,30	75,11	79,16	79,52 ± 11,98