

Stabilizace/solidifikace odpadu pomocí AS-Ceramicrete

Bc. Simona Svobodová

Diplomová práce 2010
Vedoucí práce: Ing. Roman Slavík, Ph.D.



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Simona SVOBODOVÁ**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **Stabilizace/solidifikace odpadu pomocí AS-Ceramicrete**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte dostupnou literaturu a informační zdroje vztahující se k zadanému tématu.
2. Provedte kritickou literární studii o přípravě a využití Ceramicrete.
3. Připravte matrici AS-Ceramicrete a optimalizujte složení reakčních komponent.
4. Charakterizujte matrici, odpady a stabilizované/solidifikované odpady v AS-Ceramicrete pomocí dostupných instrumentálních metod.
5. Provedte stabilizaci/solidifikaci odpadů v AS-Ceramicrete matrici a zhodnoťte její účinnost pomocí vyluhovacích testů v kyselém, neutrálním a zásaditém prostředí.
6. Výsledky kriticky zhodnoťte a formulujte závěry.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Roman Slavík, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

15. února 2010

Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2010

Ve Zlíně dne 15. února 2010

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně dne 14.5.2010

.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato práce popisuje přípravu AS-Ceramicrete a jeho využití při stabilizaci/solidifikaci (S/S) odpadů. AS-Ceramicrete je hlinitokřemičitanový-fosforečnanový materiál, připravovaný za pokojové teploty a tlaku. Při použití této matrice mohou vznikat nejprve nerozpustné fosforečnany, čímž dochází nejen ke stabilizaci odpadů, ale také k zpevnění odpadů. Účinnost této technologie byla testována komplexním vyluhovacím testem, který simuloval účinky neutrálních, kyselých nebo alkalických tekutin na stabilizované/solidifikované těleso. Ve vodném vyluhovacím testu bylo zjištěno, že koncentrace sledovaných kovů byly pod stanovenými limity. Nicméně, v kyselém vyluhovacím testu se zvyšuje množství vyluhovaného zinku s přídavkem S/S odpadu.

Klíčová slova: Ceramicrete, hlinitokřemičitany, stabilizace/solidifikace odpadu, komplexní vyluhovací test

ABSTRACT

This work describes preparation of AS-Ceramicrete and its application at the lead containing waste stabilization/solidification (S/S) technology. The AS-Ceramicrete is aluminosilicate-phosphate material prepared at the room temperature and pressure. The insoluble phosphates arose from the interaction between waste and Ceramicrete matrix primarily. In the process the waste is stabilized as well as solidified to hard material. The technology efficiency has been tested by complex leaching test, which should simulated the effects of neutral, acidic or alkaline liquids on stabilized/solidified specimens. At leaching tests of S/S waste it has been found, that concentration of observed metals was under limit of detection. However, the leachate concentration of zinc increased with higher amount of S/S waste at leaching tests in acidic medium.

Keywords: Ceramicrete, aluminosilicate, waste stabilization/solidification, complex leaching test

Děkuji mému vedoucímu diplomové práce panu Ing. Romanu Slavíkovi, Ph.D., za odborné vedení a spoustu cenných rad, které mi poskytl v průběhu celé mé diplomové práce.

Prohlašuji, že jsem na práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků budu uvedena jako spoluautorka.

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

Ve Zlíně dne 14.5.2010

.....

Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD	9
1 ANORGANICKÁ POJIVA	11
1.1 HYDRAULICKÉ CEMENTY	12
1.1.1 Portlandský cement	12
1.2 GEOPOLYMERY	12
1.3 KYSELINO-ZÁSADITÉ CEMENTY (CBCS).....	13
1.3.1 Polyiontové cementy	13
1.3.2 Oxohalogenové cementy	13
1.3.3 Fosfátová vázaná keramika	14
2 DRUHY CHEMICKY VÁZANÉ FOSFÁTOVÉ KERAMIKY	15
2.1 HLINÍKOVÁ FOSFÁTOVÁ KERAMIKA	15
2.2 VÁPENATÁ FOSFOREČNÁ KERAMIKA	16
2.3 ŽELEZNATÁ FOSFÁTOVÁ KERAMIKA	16
2.4 ZINKOVÁ FOSFÁTOVÁ KERAMIKA	17
2.5 HOŘEČNATÁ FOSFÁTOVÁ KERAMIKA	17
3 CERAMICRETE	18
3.1 CHEMISMUS PŘÍPRAVY CERAMICRETE.....	18
3.2 SUROVINY VYUŽITELNÉ PRO PŘÍPRAVU CERAMICRETE.....	18
3.2.1 Přírodní materiály.....	18
3.2.2 Technogenní odpady/materiály	18
3.2.3 Popílky	19
3.2.4 Strusky.....	20
4 VYUŽITÍ CERAMICRETE	21
4.1 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADU.....	21
5 MATERIÁLY A METODIKA	25
5.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	25
5.2 POUŽITÉ ROZTOKY.....	29
5.3 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	29
5.4 PŘEDBĚŽNÁ PŘÍPRAVA MATRIC CERAMICRETE.....	30
5.5 STUDIUM VLIVU SLOŽENÍ REAKČNÍ SMĚSI NA DOBU ZTUHNUTÍ	30
5.5.1 Použití NaH_2PO_4 při AS-Ceramicrete.....	30
5.5.2 Použití KH_2PO_4 při přípravě AS-Ceramicrete	31
5.5.3 Použití teplárenského popílku pro přípravu AS-Ceramicrete	32
5.6 STABILIZACE / SOLIDIFIKACE ODPADŮ POMOCÍ AS-CERAMICRETE.....	32
5.6.1 Komplexní vyluhovací test.....	33
6 VÝSLEDKY A DISKUZE	34

6.1	PŘÍPRAVA AS-CERAMICRETE MATRICE VYRÁBĚNÉ Z NaH_2PO_4	34
6.2	PŘÍPRAVA AS-CERAMICRETE MATRICE VYRÁBĚNÉ Z KH_2PO_4	36
6.3	STABILIZOVANÁ / SOLIDIFIKOVANÁ ODPADNÍ STRUSKA S OBSAHEM OLOVA V AS-CERAMICRETE VYROBENÉM Z NaH_2PO_4 NEBO KH_2PO_4	38
6.3.1	Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu ve vodném výluhu	38
6.3.2	Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu v kyselém výluhu.....	42
6.3.3	Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu v alkalickém výluhu	45
6.3.4	Pevnost stabilizátů odpadu	48
6.4	STABILIZOVANÝ / SOLIDIFIKOVANÝ ODPAD POPÍLKY Z KOTLE SPALOVNY PRŮMYSLVÉHO ODPADU POMOCÍ AS-CERAMICRETE.....	50
6.4.1	Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu ve vodném výluhu	50
6.4.2	Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu v kyselém výluhu.....	51
6.4.3	Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu v alkalickém výluhu	51
6.4.4	Pevnost u stabilizátů odpadu	52
6.5	STABILIZOVANÝ / SOLIDIFIKOVANÝ ODPAD POPÍLKY Z ELEKTROFILTRU SPALOVNY V AS-CERAMICRETE.....	52
6.5.1	Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu ve vodném výluhu	52
6.5.2	Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu v kyselém výluhu.....	53
6.5.3	Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu v alkalickém výluhu	53
6.5.4	Pevnost stabilizátů odpadu.....	54
6.6	STABILIZOVANÝ / SOLIDIFIKOVANÝ ODPAD Z LIKVIDACE VYŘAZENÉ MUNICE V AS-CERAMICRETE	55
6.6.1	Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu ve vodném výluhu	55
6.6.2	Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu ve v kyselém výluhu.....	55
6.6.3	Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu v alkalickém výluhu	56
6.6.4	Pevnost stabilizátů odpadu.....	56
6.7	PŘÍPRAVA AS-CERAMICRETE Z ODPADU POPÍLKY Z TEPLÁRNY ZLÍN A ROZTOKŮ KH_2PO_4	57
6.7.1	Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z AS-Ceramicrete ve vodném výluhu.....	57
6.7.2	Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z AS-Ceramicrete v kyselém výluhu.....	58
6.7.3	Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z AS-Ceramicrete v alaklickém výluhu.....	58
6.7.4	Pevnost jednotlivých matric AS-Ceramicrete	59
7	ZÁVĚR.....	60
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	61
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	67
	SEZNAM OBRÁZKŮ	68
	SEZNAM TABULEK.....	69

ÚVOD

Chemicky vázaná fosfátová keramika byla vyvinuta v 19.století, především pro dentální cementy. Ve 20. století se začala zkoumat podrobněji struktura fosfátů hořčíku, hliníku, železa a mědi [1]. První technicky využitelný materiál na bázi hořečnato-fosfátové keramiky připravili Jeong a Wagh [1] a nazvali jej Ceramicrete. Od svého objevení byl Ceramicrete využit v řadě oborů, např. lékařství, stavebnictví nebo při výrobě konstrukčních materiálů [2]. Nachází taktéž uplatnění i ve stabilizaci a enkapsulaci popílků, solí, kapalin a kalů [3]. Nicméně, původním záměrem bylo jeho využití při stabilizaci / solidifikaci radioaktivních odpadů. Ceramicrete se tak zařadil mezi další pojiva využívaná v technologii stabilizace/solidifikace odpadů.

Cílem této práce je nalezení vhodného složení reakčních komponent pro výrobu matrice na bázi AS-Ceramicrete. Dále je studována možnost využití matrice v technologii stabilizace a solidifikace (S/S) odpadů, přičemž hlavní pozornost je věnována odpadům obsahujícím amfoterní kovy (Pb, Zn, apod.) Posledním cílem této práce je ověření účinnosti technologie (S/S) odpadu v AS-Ceramicrete matici pomocí komplexního vyluhovacího testu.

I. Teoretická část

1 ANORGANICKÁ POJIVA

Termínem pojiva se označují látky, které lze upravit do tekuté nebo kašovitě formy a které poté z této formy relativně snadno přecházejí do formy pevné. Díky tomuto procesu mají pojiva schopnost spojit nesoudržná zrna nebo kusy různých látek v soudržnou, kompaktní hmotu. Tento proces zpevňování můžeme rozdělit na dvě na sebe navazující stadia - tuhnutí a tvrdnutí. Ve fázi tuhnutí ztrácí tekutá nebo kašovitá hmota svoji původní zpracovatelnost a postupně nabývá charakteru pevné látky. Ve fázi tvrdnutí pak vzniká pevná látka postupně získává vyšší pevnost, která je potřebná při praktickém použití pojiva v konkrétní stavební aplikaci. Především ve stavebnictví převažují pojiva založená na anorganické bázi. Anorganická pojiva lze rozdělit na:

- a) **pojiva mechanická** – během procesů tuhnutí a tvrdnutí nedochází u těchto pojiv k chemické přeměně látky. Do této skupiny patří jíly a hlíny.
- b) **pojiva chemická** – během procesů tuhnutí a tvrdnutí probíhají chemické reakce díky, jimž dochází ke vzniku nových minerálních fází nebo nových chemických sloučenin.

Anorganická chemická pojiva lze pak rozdělit podle prostředí, v němž dochází k tuhnutí a tvrdnutí a podle jejich stálosti ve vodném prostředí na:

- 1) **pojiva vzdušná** – k jejich vytvrzení dochází pouze na vzduchu, avšak ani po dokonalém vytvrzení nejsou tato pojiva zcela odolná vůči vodě. Mezi tyto pojiva se řadí sádra a síranová pojiva, hořečnaté pojivo a vzdušné vápno.
- 2) **pojiva hydraulická** – jsou pojiva, která po smíchání s vodou a zpravidla po počátečním zatuhnutí na vzduchu jsou schopna dále tuhnout a tvrdnout na vzduchu i pod vodou. Do této skupiny patří hydraulické vápno a cementy.

Při výrobě hydraulických pojiv se často uplatňují speciální příměsi, které upravují požadované vlastnosti maltovin. Jsou to zejména:

- A. **latentně hydraulické látky** – jsou anorganické látky, které samy při smíchání s vodou netuhnou ani netvrdnou, ale po přidání určitého množství ak-

tivátoru, např. CaO, vysokopecní strusky vykazují s vodou hydraulické vlastnosti.

- B. pucolány** – jsou křemičitanové nebo hlinitokřemičitanové anorganické látky, které nemají žádné nebo jen velmi slabé pojivové vlastnosti. V přítomnosti hydroxidu vápenatého však vytvářejí hydratační produkty, které jsou podobné produktům hydratace portlandského cementu. Jedná se buď o přírodní pucolány – pemzu, tufy, tras a křemelinu – nebo o pucolány umělého původu – suché elektrárenské popílký, kalcinované břidlice a metakaolín. [4]

1.1 Hydraulické cementy

Hydraulické cementy jsou další důležitou třídou, kde se řadí portlandský cement, vápenato-hlinité cementy a sádra. Výroba probíhá za pokojové teploty smícháním prášku a vody. Vzniká tvrdá a pevná hmota, která slouží na výrobu konstrukčních materiálů. [5]

1.1.1 Portlandský cement

Portlandský cement je nejobyčejnější hydraulický cement. Portlandský cement je směs semletého sádrovce (pro regulaci tuhnutí), křemičitanového slinku a vysokopecní granulované strusky (pro směšnost max. do 35 %). Tento cement se vyznačuje rychlým nárůstem počátečních pevností, vysokým vývinem hydratačního tepla a vysokou pevností v tlaku. Využívá se k výrobě vysoko-pevnostních betonů, vyztužených a monolitických i prefabrikovaných konstrukcí vystavených vysokému namáhání a také k výrobě zámkové dlažby. [6]

1.2 Geopolymery

Se svými vlastnostmi nacházejí mezi cementy a keramikou. Geopolymerní materiály syntetizované alkalickou aktivací hlinito-silikátových látek představují nový typ materiálů. Alkalicky aktivované materiály - geopolymery jsou materiály na rozhraní mezi klasickými hydratovanými anorganickými pojivy, skelnými a keramickými materiály. Surovinami pro přípravu geopolymerů mohou být převážně látky odpadního charakteru, jako jsou elektrárenské popílký, strusky z metalurgických procesů a jiné anorganické odpady nebo přírodní materiály jako jsou jíly, kaolíny, aj. Metoda studených anorganických syntéz vy-

cháží z alkalických reakcí aktivovaných hlinito-silikátů při laboratorní teplotě a tlaku. Geopolymery jsou tedy sloučeniny hliníku a křemíku (vazby -Si-O-Al-O) a pojícím stavebním prvkem chemických řetězců. Ke geochemickým syntézám dochází pomocí oligomerů (dimerů, trimerů), které tvoří strukturu jednotky třírozměrné makromolekulární stavby. Získané typy pevných látek jsou amorfní, dokazující jen minimální výskyt krystalických látek a mají řadu důležitých vlastností: nejsou rozpustné ve vodě, neboří a jsou odolné vůči vyšším teplotám. [7]

1.3 Kyselino-zásadité cementy (CBCs)

Kyselino-zásadité cementy vznikají při pokojové teplotě a vykazují podobné vlastnosti jako keramika. Vznikají reakcí kyseliny se zásadou v podobě nekoherentní sraženiny. Je-li však kontrolována reakční rychlost mezi kyselinou a zásadou, vznikají koherentní vazby mezi částicemi a vytváří se krystalická struktura a dochází k vytvoření keramiky. [8] Kyselé a zásadité složky se vzájemně neutralizují a vzniká tak produkt s neutrálním pH. Počáteční vývoj CBCs začal z důvodu nalezení vhodných zubních cementů. Mezi kyselino-zásadité cementy patří tři hlavní typy: polyalkenoate, oxosoli a fosfátová vázaná keramika.

1.3.1 Polyiontové cementy

Jsou polymerní cementy, který jsou tvořeny vazbami polyiontů nebo makroiontů, což jsou anionty s malými kationty nazývané se counterionty. Do této skupiny cementů patří polykarboxylové cementy, sklo-ionomerní cementy a polyfosfátové cementy, což jsou rychle-tuhnoucí, husté a bio-kompaktní materiály. Polykarboxyláty zinku a skelný polyiont byly vyvinuty jako zubní a kostní cementy. [9]

1.3.2 Oxohalogenové cementy

Vznikají reakcí mezi oxidem kovu a chloridem nebo kovovými sulfáty za přítomnosti vody. Velký vývoj byl u oxohalogenových cementů zinku a hořčíku (tzv. Sorelův cement). Cementy oxo-chloridů mají několik fází. První z nich je oxohalogen, který je nerozpustný ve vodě, tudíž je velmi vhodný pro venkovní aplikace v podobě konstrukčních materiálů. V praxi je syntéza materiálu velmi obtížná. Druhou fází jsou chloridy a sulfáty,

jejichž problém je však jejich vyluhovatelnost ve vodě. Z toho důvodu je využití v praxi značně omezeno. [8]

1.3.3 Fosfátová vázaná keramika

Je to rychle-tuhnoucí a tvrdá hmota, která vzniká reakcí kationtu kovu s fosfátovým aniontem. Tato reakce proběhne při smíchání oxidu kovu (nejčastěji to bývá oxid zinku nebo hořčíku) s kyselinou fosforečnou nebo fosforečnanem amonným. Zpočátku se začala rozvíjet tato keramika pro výrobu dobrých zubních cementů, ale našla uplatnění i v jiných aplikacích: stabilizace odpadů, bio-keramika. Důležitou roli v bio-materiálech nebo zubních aplikacích hraje fosfátový iont. Fosfátově vázaná keramika je biokompatibilní s kostmi, neboť obsahují fosforečnan vápenatý. Nejtěžší pro výrobu je vápenatá fosfátová keramika, zatímco keramika zinku či hořčíku je jednodušší, tudíž se používá na výrobu zubních cementů. [10]

Fosfátová vázaná keramika má spoustu výhod oproti cementům. Je anorganická a nejedovatá. Na rozdíl od Portlandského cementu má neutrální pH a je stabilní ve větším rozsahu pH, protože je vyrobena z přírodních materiálů, které jsou snadno dostupné. Je také méně nákladná v porovnání s jinými kyselino-zásaditými cementy. Dobré vlastnosti této keramiky vedou k dalšímu zkoumání. [10]

2 DRUHY CHEMICKY VÁZANÉ FOSFÁTOVÉ KERAMIKY

2.1 Hliníková fosfátová keramika

Je velmi preferovaná keramika, neboť je odolná mechanicky vůči korozi, vysokým teplotám, CO a páře. Má nízkou elektrickou a tepelnou vodivost, tudíž se nejčastěji používá na výrobu žáruvzdorných cihel a na elektrické izolační součásti. Oxid hlinitý byl prvně použit jako moderátor pro výrobu zubních cementů. Porcelánové zubní cementy byly vyvinuty Steenbockem, který smíchal fosforečnan křemičitý s 50% hmotností koncentrovaného roztoku kyseliny fosforečné a s hlinito-křemičtým sklem. Wilson a kol. ukázal, že různé značky obchodních cementů se skládají z práškového oxidu hlinito-vápenato-křemičitanového skla ve směsi s kyselinou fosforečnou, které pak tvoří tvrdý a průsvitný výrobek. Kyselina fosforečná používána u těchto cementů je částečně neutralizována oxidem hlinitým. Na rozdíl od klasické keramiky fosforečnanu hořečnatého, vápenatá vázaná fosfátová keramika se skládá z částic, jejichž povrch je pokryt berlinitem (AlPO_4) [11]. Vázaná fáze AlPO_4 je tvořena chemickou reakcí mezi kyselinou fosforečnou a oxidem hlinitým. Tato fáze tvoří pevné kovalentní síť kyslíku střídavě s PO_4 a AlPO_4 a vytváří tak čtyřstěn. Tato struktura je izomorfní. Nižší teplota vzniku AlPO_4 zajišťuje oproti slinutým protějškům jeho menší vnitřní pnutí, což má ekonomickou výhodu při výrobě žáruvzdorné keramiky. Rané studie Kingeryho se zabývaly hlinitou vázanou fosfátovou keramikou. Následně byly provedeny studie o kinetice fosforečnanu hlinitého, který vzniká z kyseliny fosforečné nebo fosforečnanu amonného. Bothe, Brown [12] a Lukasiewicz, Reed [13] studovali kinetiku AlPO_4 při nízkých teplotách. Singh tvořil hlinitou keramiku povařením směsi oxidu hlinitého a kyseliny fosforečné. Wagh provedl podrobnou studii k pochopení kinetiky tvorby berlinitu k vytvoření vázané hlinité keramiky. Finch a Sharp [14] ukázali, že, pokud je poměr ($\text{MgO} / \text{Al} : \text{H}_2\text{PO}_4$) 4:1, newberyite je obsažen plně v matici. Na rozdíl od jiných dvojmocných oxidů je rozpustnost hliníku nízká. Proto je někdy lepší použít fosforečnan amonný či draselný k výrobě hlinité keramiky. Yoldas [15] byl první, kdo prokázal, že monolitické hlinité gely by mohly být tvořeny hydrolýzou a kondenzací hliníku alkoxidu.

2.2 Vápenatá fosforečná keramika

Oxid vápenatý má nejvyšší rozpustnost a jeho reakce s kyselinou fosforečnou, je vysoce exotermická. Je velmi obtížné použít oxid vápenatý, neboť vápník tvoří řadu fosfátových solí. Proto byl oxid vápenatý nejvíce používán jako přísada do zinečnaté fosfátové stomatologické keramiky. Wilson a kol. [16] prvně informovali o různých značkách obchodních cementů, které obsahovaly vápník. Tyto cementy se skládají z práškového oxidu hlinito-vápenato-křemičitanového skla ve směsi s kyselinou fosforečnou a vytváří tvrdé a průsvitné výrobky. Skelný prach se skládá z oxidu vápenatého okolo 7,7-9,0 hmotnostních procent. Wilson a Kent [17] ukázali, že vápník se vysráží do 5 minut po smíchání suspenze. Výsledkem je silný cement. Konečným produktem vápníku je pravděpodobně křemičito-fosfátové sklo. V posledních letech byly vyvinuty metody pro přímou reakci oxidu vápenatého s kyselinou fosforečnou pro vznik vápenaté fosfátové keramiky. Většina studií je zaměřena na rozvoj vápníku pro výrobu bio-keramiky [18].

2.3 Železnatá fosfátová keramika

Nejhojněji se na zemské kůře vyskytují oxidy železa, a to ve třech formách: FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄. Nejstabilnější z těchto oxidů je jasně červený minerál hematit Fe₂O₃, který je součástí tropických půd, tvoří červený kal a odpadní vody z obrábění železa a oceli. Magnetit Fe₃O₄ je černý a vykazuje magnetické vlastnosti. Pro vytvoření fosfátové keramiky je nejlepší FeO nebo Fe₂O₃ [11]. Železnatá fosfátová keramika může poskytnout nenákladný způsob recyklace červeného kalu a odpadních vod z obrábění železa a oceli, v podobě recyklovaných stavebních prvků. Někdy odpad ztuhne do pelet a může se použít ve vysoké peci. Železnatá fosfátová keramika usnadňuje tuhnutí odpadů bohaté na železo. Kingery [19], a nezávisle, Turkina a kol. [20] ukázal, že magnetit může reagovat s H₃PO₄ v podobě exotermické reakce za pokojové teploty. Kingery [19] také zjistil, že hematit vytvoří za 72 hodin lepkavý produkt. Golyno-Wolfson [21] uvedl, že je možné hematit vyžít při 600 °C a výsledný produkt zreaguje s kyselinou fosforečnou a vznikne keramika. Wagh [22] ukázal, že může probíhat přímá reakce mezi magnetitem a kyselinou fosforečnou a vytvoří se keramika.

2.4 Zinková fosfátová keramika

Byla vyvinuta Roastingem a Rollinsem již v 19. století pro dentální cementy. Jelikož reakce mezi oxidem zinečnatým a kyselinou fosforečnou byla velmi silná, účelem výzkumu bylo, zpomalit tuto silnou reakci. Což bylo dosaženo vypálením oxidu zinečnatého a neutralizací kyseliny fosforečné se zinkem nebo hydroxidem hlinitým. Výsledkem pak byly dobré zubní cementy, které byly krystalické. Ovlivnit vlastnosti těchto cementů může doba zrání, přítomnost vody, oxid hlinitý nebo další komponenty. Při reakcích nejprve dochází k vytvoření $Zn(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ a $ZnHPO_4 \cdot 3H_2O$ a pak jsou tyto sloučeniny převedeny na $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$. Důležitou roli v zinečnaté fosfátové keramice hraje hliník, který modereje reakci mezi oxidem zinečnatým a kyselinou fosforečnou a vytváří tzv. želatinovou vrstvu na částicích oxidu zinečnatého. Wilson a Nicholson [8] se domnívají, že želatinovou vrstvu tvoří hlinito-zinečnatý fosfát, který dále krystalizuje na amorfní gel. Konečným produktem je pak neprůhledná pevná látka, propustná pro barviva. Další možností je smíchání hlinito-křemičitanového skla s oxidem zinečnatým, tato směs pak reaguje s kyselinou fosforečnou. Vlastnosti takto připraveného cementu jsou mezi fosfáty zinku a křemíkovými cementy. Do zinečnatých cementů se přidávají fluoridy, z nichž se pak trvale uvolňuje fluór, což je velmi významné v zubním lékařství [23].

2.5 Hořečnatá fosfátová keramika

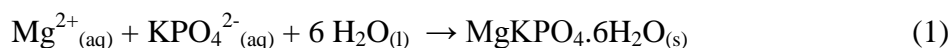
Je nejvíce studována a rozvinutá fosfátová keramika. Ze začátku byly snahy vytvořit keramiku z MgO a H_3PO_4 . Tato reakce se však ukázala být velmi rychlá a exotermická. [8] Vytvářela se sraženina $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot nH_2O$, která byla rozpustná ve vodě, čímž byl rozpustný ve vodě i celý produkt. Kvůli vysoké rozpustnosti byly použity k dalším pokusům jiné fosforečnany s méně kyselými složkami, jako je dihydrogenfosforečnan amonný, hydrogenfosforečnan, trihydrogenfosforečnan sodný, dihydrogenfosforečnan draselný, hydrofosforečnan hlinitý a $Mg(H_2PO_4)_2$. Při použití těchto fosforečnanů reagujících s MgO byly reakce pomalejší, došlo k vytvoření menšího tepla při exotermní reakci a látky měly menší rozpustnost ve vodě. U takto vytvořených hořečnatých keramik byla sledována mikrostruktura, minerální složení, mechanické a chemické vlastnosti. Hořečnatá fosfátová keramika se používá k rychlému vytvoření cementů, k opravám silnic, k vytvoření podlah a přistávacích drah a ke stabilizaci radioaktivních a nebezpečných odpadů [11].

3 CERAMICRETE

Je pevný materiál, který vzniká reakcí fosfátu draselného s oxidem hořečnatým ve vodném prostředí. Jeong a Wagh [1] vyvinuli chemicky vázanou hořečnato-draselnou fosfátovou keramiku, kterou nazvali Ceramicrete. Tato matrice byla původně vyrobena pro řešení problémů s radioaktivním a nebezpečným odpadem. Ukázalo se však, že tento materiál je natolik všestranný, že začal být používán v celé řadě aplikací [1].

3.1 Chemismus přípravy Ceramicrete

Je-li smíchán jemný prášek oxidu hořečnatého a fosforečnanu draselného ve vodném prostředí vzniká základní pojivová složka Ceramicrete – fosforečnan hořečnato-draselný (rovnice 1). Chemická reakce je natolik exotermní, že teplota směsi vzroste až na 50 °C. Postupně kašovitá směs během několika minut až hodin ztuhne [24].



Výsledkem je tvrdá a konzistentní hmota, vykazující vynikající mechanické, fyzikální a chemické vlastnosti [25].

3.2 Suroviny využitelné pro přípravu Ceramicrete

3.2.1 Přírodní materiály

Pro výrobu Ceramicrete je používán především oxid hořečnatý, který se v přírodě nachází v minerálech dolomitu a magnesitu, nebo se získává elektrolýzou z mořské vody [26]. Druhou složkou pro přípravu Ceramicrete je dihydrogenfosforečnan draselný, který se vyrábí neutralizací kyseliny fosforečné louhem draselným a následnou ochlazovací krystalizací nebo vysušením roztoku a běžně se používá pro přihnojování rostlin a jako stabilizátor a fungicid [27].

3.2.2 Technogenní odpady/materiály

Nejčastěji využívanými odpadními materiály pro přípravu Ceramicrete jsou průmyslové zbytky ze spalování, minerální odpady jako kal z výroby oxidu hlinitého, odpady z obrábění v průmyslu železa a oceli, dřeva a přírodních vláken, strusky, popílky a další

odpady. Jejich přidavkem dochází k většímu zpevnění směsi a změně vlastností (viz **tab. 1.**) nebo je jimi pouze nahrazován oxid hořečnatý. [1]

Tab. 1. Odpady, které jsou využívány jako plniva při výrobě Ceramicrete.

odpad	Množství odpadu (%)	Použití	Reference
Popílek třídy C a F, ocelářská struska a další zbytky ze spalovacích procesů	40-80	Stavební keramika, vysokopevnostní cement, odpadové hospodářství	[24]
Alkalický minerální odpad z výroby hliníku	50-60	Stavební produkty	[28]
Odštěpky, odpad z oceláren a automobilového průmyslu	50	Recyklace kovů	[28]
Kontaminovaná půda	50	Stabilizace a bezpečné nakládání s odpady	[29]
Roztrhaný polystyren	80	Izolační panely	[30]

3.2.3 Popílký

Vznikají při spalování tuhých paliv, zejména uhlí, tuhého komunálního a nebezpečného odpadu. Jsou zachycovány z plynných spalin v kouřových odlučovačích. Hlavní složkou popílků jsou následující oxidy: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 a MgO . Z ekotoxikologického hlediska je v popílcích významný zejména obsah stopových prvků (těžkých kovů) jako je Cr, Pb, Ba, Zn, Ag, Hg, a As. Popílký se rozdělují do dvou tříd C a F. Výhodnější pro výrobu Ceramicrete je popílek třídy C, protože obsahuje větší množství CaO , MgO a další oxidy kovů [31]. Použitím tohoto popílký při přípravě Ceramicrete dochází ke zvýšení

pevnosti matrice, a je využíván při opravách silnic v zimním období, tmelení spár nebo při přípravě mrazuvzdorných stavebních hmot. [26]

3.2.4 Strusky

Struska je hluchý produkt tepelných a spalujících procesů. Vzniká jako nechtěná odpadní látka při výrobě oceli, tavení a rafinaci kovů, spalování uhlí, odpadů, dřevní hmoty, spontánně při vývěru lávy – přírodní vulkanická struska. Chemické složení strusky se obecně skládá z oxidů síry, fosforu, křemíku a kovů. Pro výrobu Ceremicrete jsou důležité následující parametry: krystalová stavba strusky, od ní se odčítá pevnost v tahu, v tlaku, bazicita, rozpustnost s vodou, s kyselinami, se zásadami. [32] Struska použita v Ceremicrete zvyšuje odolnost proti tahu, tlaku, nárazu a povětrnostním vlivům. Struska zastává především funkci plniva. Tato hmota je využita v oblasti výroby stavebních hmot a stabilizaci/solidifikaci odpadů. [33], [34]

4 Využití Ceramicrete

Ceramicrete se používá k vytváření spotřebitelských produktů, jako jsou stavební a konstrukční materiály (cihly, tvárnice, střešní krytiny, obklady), nebo při opravách silnic, kde je požadována vysoká pevnost a schopnost utěsňovat praskliny [1].

Z pohledu užitečných a manipulačních vlastností tyto materiály lze připravit od 20 minut do 5 hodin za pokojové teploty a tlaku. Vzniká tvrdá a konzistentní hmota, kterou lze pigmenty různě kolorovat. Má neporézní povrch, dobré fyzikální vlastnosti a je odolná vůči velmi chladnému počasí a účinku agresivního prostředí [11]. Jako plniva lze použít i odpady například popílky nebo strusky [24]. Svými vlastnostmi je srovnatelná s vysokopevnostním betonem. Proto je často využívána při mikro- nebo makroenkapsulaci pevných odpadů nebo kapalin a kalů po chemické stabilizaci, při níž jsou nebezpečné a radioaktivní kontaminanty převedeny na nerozpustné sloučeniny [11]. Čímž zajišťuje bezpečné skladování těchto nebezpečných a radioaktivních odpadů. Dále se používá k výrobě tmelů, těsnění a protipožární izolaci.

4.1 Stabilizace/solidifikace odpadu

Je technologický proces, při kterém jsou škodlivé látky přítomné v kontaminovaném materiálu fyzikálně-chemicky přeměňovány na imobilní sloučeniny v environmentu a/nebo nerozpustné sloučeniny za současného vzniku pevného tělesa [35]. Ke stabilizaci se používá vhodná kombinace několika přísad, jejichž volba se odvíjí od charakteru zpracovaných odpadů jako je složení, druh kontaminace, acidobazické vlastnosti, apod.

Při stabilizaci anorganických odpadů v Ceramicrete, je tento odpad nejprve převeden na fosforečnany, tyto látky mají mnohem menší rozpustnost než oxidy či soli. Současně je také odpad pokryt a spojen fosforečnanovou maticí, čímž dochází k solidifikaci, tedy zapouzdření odpadu. Takto zapouzdřený odpad není poté nebezpečný (viz **tab. 2.**) [1]. Hlavními cíly stabilizace jsou redukce mobility nebo rozpustnosti polutantů, usnadnění manipulace s odpadem, zlepšení fyzikálních vlastností a snížení povrchu odpadů [36].

Výsledkem je pevný monolitický blok, který je hodnocen různými analytickými metodami umožňujícími takto upravený odpad charakterizovat z hlediska fyzikální a chemické stránky. Z fyzikálních testů jsou důležité zkoušky pevnosti, při kterých se zjišťuje, jak bude solidifikát snášet mechanické namáhání, zejména při následném uložení na skládce

odpadů. Hodnocení fyzikální stability vypovídá o schopnosti materiálu odolávat proměnlivosti klimatických faktorů, např. střídání mrazu a tání nebo vlhnutí a vysychání. Důležitou součástí analytických metod jsou také vyluhovací testy. Jejich podstatou je vystavení odpadu vlivu různých typů loužících médií a v určitém časovém intervalu následné stanovení obsahu kontaminantů v tomto médiu. Mezi nejčastěji používaná média patří destilovaná voda a dále různé vodné roztoky kyseliny sírové a dusičné simulující působení kyselého deště a roztok kyseliny octové, která vzniká v anaerobní fázi biodegradace v prostředí skládky odpadů. Porovnáním výluhů před a po provedení solidifikace lze zjistit schopnost solidifikátů imobilizovat nebezpečné složky přítomné ve zneškodňovaných odpadech. [37]

Tab. 2. Množství kontaminantů při TLCP ve vyluhovacích testech stabilizovaného nebezpečného odpadu v Ceramicrete.

odpad	Koncentrace znečišťující látky v odpadu (%)	Množství plniva (hmotnostní %)	Výluh (mg/L)	UTS limit (mg/L)
	Pb 11,3	35	<0,1	0,37
Popílek [11]	Cd 0,5	50	0,09	0,19
	Cr ₂ O ₃ 0,5	50	<0,05	0,86
	NiO 0,5	50	0,21	5
Simulovaný popílek z DOE [38]	HgCl ₂ 0,5	50	0,00085	0,025
Kal [39]	Cd 852	-	0,0043	0,19
	Cr 42		0,0013	0,86
	Ni 605		0,21	5
	Ag 13		0,027	0,3
	Ba 28		0,032	7,6
	Re 1,7		0,00004	-
	Cs 5		0,16	-
Na 10818	634	-		

Popílek [40]	Cd 40,4	60	0,12	0,19
	Cr 196		<0,05	0,86
	Ni 186		1,27	5
	Pb 99,7		<0,2	0,37
Odpad obsahující dusičnanové soli [41]	Cd 510	58	<0,01	0,19
	Cr 300		0,04	0,86
	Ni 460		<0,05	5
	Hg 540		<0,00004	0,025
	Pb 540		<0,02	0,37
Kontaminovaná půda [40]	As 57	-	<0,5	5
	Cd 25,25		<0,01	0,19
	Mo 5,6		2,04	-
	Se 138,5		<0,1	0,16
	Ba 112,3		0,06	7,6
	Cr 176,7		0,02	0,86
	Pb 830,5		<0,2	0,37
	Ag 10,55		<0,03	0,3
	Hg 1,29		0,00015	0,0025

II. Praktická část

5 Materiály a metodika

5.1 Použité materiály

a) Vysokopecní struska

Materiál byl dodán firmou Kotouč-Štramberk, s.r.o. a jeho chemické složení zjištěné XRF analýzou je uvedeno v **tab. 3**.

Tab. 3. Chemické složení vysokopecní strusky (% hm.).

SiO₂	Al₂O₃	CaO	Fe₂O₃	TiO₂	S	K₂O
39,9	6,7	39,7	0,3	-	1,3	0,4

b) Teplárenská struska

Materiál byl dodán Teplárnou Otrokovice, a.s. a jeho chemické složení zjištěné XRF analýzou je uvedeno v **tab. 4**.

Tab. 4. Chemické složení teplárenské strusky (% hm.).

SiO₂	Al₂O₃	CaO	Fe₂O₃	TiO₂
51,7	27,3	3,3	11,3	2,5

c) Ostatní chemikálie

dihydrogenfosforečnan draselný p.a., dihydrogenfosforečnan sodný p.a., tetraboritan sodný p.a., hydroxid sodný p.a.

d) odpadní struska z rafinace olova

Materiál byl dodán firmou Kovohutě Příbram, a.s. Jednalo se o hrubozrnný černý sypký prášek o hustotě ($\rho = 3,73 \text{ g.cm}^{-3}$). Ve vodném výluhu provedeném dle postupu uvedeném ve vyhlášce MŽP 294/2005 Sb. bylo zjištěno 0,01 mg/l olova. Charakterizace odpadu pomocí komplexně vyluhovacího testu uvedena v **tab. 5**.

Tab. 5. Obsah rizikových prvků ve vyluzích nestabilizované strusky z rafinace olova.

Typ vyluhu	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/m]
kyselý (EPA - TCLP)	32,6	0,061	201,7	4,15	341
vodný (ČSN EN 12 457 část 4)	0,01	0,01	0,01	9,2	17200
zásaditý (pH = 11,12)	2,058	0,012	575,958	11,2	1302

e) odpad z likvidace vyřazené munice

Materiál byl získán z VOP-026 Šternberk, s. p., divize VTVÚVM Slavičín. Jednalo se o jemný šedý prášek, který pochází z likvidace vyřazené vojenské munice. Ve vodném vyluhu provedeném dle postupu uvedeném ve vyhlášce MŽP 294/2005 Sb. bylo zjištěno 0,096 mg/l olova. Charakterizace odpadu pomocí komplexně vyluhovacího testu uvedena v **tab. 6**.

Tab. 6. Obsah rizikových prvků ve vyluzích nestabilizovaného odpadu z likvidace vyřazené munice.

Typ vyluhu	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Cu [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/m]
kyselý (EPA - TCLP)	74,12	0	7,818	584,1	6,3	441
vodný (ČSN EN 12 457 část 4)	0	0	0,06	0,096	9,4	830
zásaditý (pH = 11,12)	0,067	0,012	0,081	0,453	10,2	1690

f) Popílek z kotle spalovny průmyslového odpadu

Materiál byl dodán z Ostravské spalovny průmyslového odpadu Spovo a.s. Jednalo se o tuhý, sypký materiál šedivé až hnědavé barvy. Charakterizace odpadu pomocí komplexně vyluhovacího testu uvedena v **tab. 7** a v **tab. 8** vybrány nejvíce obsažené prvky v odpadu.

Tab. 7. Obsah rizikových prvků ve vyluzích nestabilizovaného popílku z kotle ostravské spalovny.

Typ vyluhu	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Cu [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/m]
kyselý (EPA - TCLP)	1398,916	0,067	29,19	3,366	4,4	1201
vodný (ČSN EN 12 457 část 4)	2152,9	0,029	2,391	5	6,6	1918
zásaditý (pH = 11,12)	0,127	0,038	0,008	0,202	9,3	2388

Tab. 8. Obsah vybraných prvků v popílku z kotle spalovny průmyslového odpadu (% hm.).

K	Ca	Fe	Zn	Pb
6,9	50,5	14,1	16,4	5,6

Obsah prvků byl stanoven rentgenovou analýzou (XRF). Složení popílku a obsah jednotlivých složek v něm je závislé na spalovaném odpadu.

g) Popílku z elektrofiltru ze spalovny průmyslového odpadu

Materiál byl dodán z Ostravské spalovny průmyslového odpadu Spovo a.s. Byl to lehký, sypký, nehomogenní prášek šedé až načervenalé barvy. Charakterizace odpadu pomocí komplexně vyluhovacího testu uvedena v **tab. 9.** a v **tab. 10** vybrány prvky nejvíce obsaženy v odpadu.

Tab. 9. Obsah rizikových prvků ve vyluzích nestabilizovaného popílku z elektrofiltru ostravské spalovny.

Typ vyluhu	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Cu [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/m]
kyselý (EPA - TCLP)	25425	0,054	267,69	2,289	4,2	2584
vodný (ČSN EN 12 457 část 4)	4897,42	0,038	235,3	7,903	5,8	4140
zásaditý (pH = 11,12)	86,45	0,041	0,345	3,941	7,2	4420

Tab. 10. Obsah vybraných prvků v popílku z elektrofiltru ve spalovně průmyslového odpadu (% hm.).

K	Ca	Fe	Cu	Zn	Pb
21,1	29,3	14	2,6	26,1	2,9

Obsah prvků byl stanoven rentgenovou analýzou (XRF). Složení popílku a obsah jednotlivých složek v něm je závislé na spalovaném odpadu.

h) Teplárenský popílek

Materiál byl dodán Teplárnou Zlín a.s. Byl to zrnitý šedý písek z odsiřování spalin. Jeho chemické složení zjištěné XRF analýzou je uvedeno v **tab. 11**. Charakterizace odpadu pomocí komplexně vyluhovacího testu uvedena v **tab. 12**.

Tab. 11. Chemické složení teplárenské strusky (% hm.).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
51,7	27,3	3,3	11,3	2,5

Tab. 12. Obsah rizikových prvků ve vyluzích nestabilizovaného teplárenského popílku ze zlínské spalovny.

Typ vyluhu	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/m]
kyselý (EPA - TCLP)	0	0,0022	0	11,9	466
vodný (ČSN EN 12 457 část 4)	0,024	0,045	0,025	12,5	937
zásaditý (pH = 11,12)	0,001	0,036	0,743	13,6	2132

5.2 Použité roztoky

- a) roztok kyseliny octové o pH 2,88
- b) roztok tetraboritanu draselného s hydroxidem sodným o pH 11,12

5.3 Použité přístroje

- a) **Elektrická míchačka** - Heidolph stirres RZR 2020, RZR 2021, RZR 2041, Heidolph instruments GmbH and Co. KG, Lab Equipment Sales, Germany
- b) **Elektrické váhy** - KERN 440, KONEKO marketing, spol. s r. o., Praha
- c) **Hydraulický lis** – Trystom H-62, Olomouc
- d) **Konduktometr** – LF 3000, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten G.M.B.H., Německo
- e) **Kulový mlýn** – MK labor, Rajhrad
- f) **Vibrační kulový mlýnek** – MM 301, Retsch GmbH and Co. KG, Německo
- g) **pH metr** – InoLab pH 730, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten G.M.B.H., Německo
- h) **Plamenový atomový absorpční spektrometr** – GBC Scientific equipment PTY LTD, Australia

- i) **Ruční Vicatův přístroj** – BS VIC-01, Beton Systém s.r.o., Brno
- j) **Třepačka** – RS/OS 10 basic, IKA-WERKE GmbH and Co. KG, Staufen

5.4 Předběžná příprava matric Ceramicrete

Nejprve byla testována výroba Ceramicrete s dihydrogenfosforečnanem sodným, oxidem horečnatým, teplárenskou a vysokopecní struskou, vodou a železem. Všechny práškové komponenty (viz **tab. 13.**) byly nejprve smíchány a následně homogenizovány na hnětači po dobu 5 min. Poté byla do této směsi přidána voda, a směs byla dále míchána po dobu 5 min. Kašovitá směs byla následně nalita do plastových vzorkovnic, přičemž v jedné ze vzorkovnic bylo prováděno měření doby ztuhnutí pomocí penetrometru a ostatní byly uzavřeny plastovým víčkem a po dobu 24 h samovolně tuhly.

Tab. 13. Navážky surovin pro přípravu Ceramicrete.

NaH₂PO₄ (g)	MgO (g)	Teplárenská struska (g)	Vysokopecní struska (g)	H₂O (g)	Fe (g)
156	40,3	-	-	54	-
150	-	40	-	60	-
156	-	40	-	50	0,5
156	-	-	40	50	-

5.5 Studium vlivu složení reakční směsi na dobu ztuhnutí

5.5.1 Použití NaH₂PO₄ při AS-Ceramicrete

Na základě výsledků předběžné série pokusů bylo zjištěno, že nejvhodnější kombinací surovin pro výrobu Ceramicrete byla trojice sloučenin NaH₂PO₄, vysokopecní struska a voda. Takto připravená matrice byla označována jako „**AS-Ceramicrete**“. Nicméně, tato směs se vyznačovala poměrně krátkou dobou tuhnutí, proto pro zpomalení rychlosti tuhnutí byl použit borax (Na₂B₄O₇·10H₂O). Pomocí metodiky plánovaného experimentu bylo navrženo složení reakční směsi tak, aby byl sledován jeho vliv na dobu ztuhnutí (viz **tab. 14.**). Směsi byly připravovány postupem uvedeným v kapitole **5.4**. Získaná data byla ná-

sledně zpracována v programu STATISTICA 6, kde byly vytvořeny ternární diagramy závislosti doby ztuhnutí na složení reakční směsi.

Tab. 14. Navážky surovin pro přípravu AS-Ceramicrete, vytvořené dle metodiky plánovaného experimentu.

Vysokopeční struska [g]	NaH ₂ PO ₄ [g]	Tetraboritan sodný [g]	H ₂ O [ml]
5	5	5	85
45	5	5	45
5	45	5	45
5	5	45	45
55	15	15	15
15	55	15	15
15	15	55	15
15	15	15	55
25	25	25	25
70	10	10	10
10	70	10	10
10	10	70	10
40	40	10	10
40	10	40	10
10	40	40	10
47,5	17,5	17,5	17,5
17,5	47,5	17,5	17,5
17,5	17,5	47,5	17,5

5.5.2 Použití KH₂PO₄ při přípravě AS-Ceramicrete

V druhém experimentu byl při výrobě AS-Ceramicrete nahrazen fosforečnan sodný fosforečnanem draselným. Ostatní suroviny i postup přípravy byly shodné s výše uvedeným postupem.

5.5.3 Použití teplárenského popílku pro přípravu AS-Ceramicrete

V třetím experimentu byla vyrobená matrice AS-Ceramicrete z teplárenského popílku ze Zlína. Tento popílek byl nejprve kulovým mlýnem pomlet na jemný prášek. Pak byly připraveny 18, 15, 10, 5% roztoky dihydrogenfosforečnanu draselného. Poté se do rozemletého popílku přidával určitý %-ní roztok dihydrogenfosforečnanu draselného až byla vytvořena kompaktní tekutá hmota, která následně byla přelita do vzorkovnice. Takto připravená matrice se nechala odstát po dobu 7 dní. Poté u takto připravených matric byl udělán komplexně vyluhovací test.

5.6 Stabilizace / solidifikace odpadů pomocí AS-Ceramicrete

Postup stabilizace/solidifikace (S/S) se stával z dvou kroků, v prvním kroku byla připravována vlastní matrice, do níž v dalším kroku byl zapracováván odpad. S ohledem na dostatečnou dobu zpracovatelnosti matrice (přibližně 15 min.) bylo po vyhodnocení ternárních diagramů (**obr. 1, 2.**) zvoleno složení reakční směsi, které je uvedeno v **tab. 15.** Postup přípravy matrice byl shodný s výše uvedeným postupem v kapitole **5.4.** V posledním kroku byl do matrice vyrobené z NaH_2PO_4 nebo KH_2PO_4 přimícháván odpad v rozmezí 5-65 hm % (viz. **tab. 16**) a směs byla míchána po dobu 5 min. Poté byla směs nalita do plastové vzorkovnice, která byla uzavřena a ponechána k tuhnutí po dobu 24 h. Pevnost vzorku byla kontrolována pomocí penetrometru.

Tab. 15. Složení reakčních směsí AS-Ceramicrete použitého pro S/S odpadu.

Sloučenina	Matrice č.1	Matrice č.2
Vysokopecní struska	40 g	45 g
NaH_2PO_4	29 g	-
KH_2PO_4	-	25 g
H_2O	21 g	15 g
borax	10 g	15 g

Tab. 16 Množství odpadu a matrice použité k stabilizaci/solidifikaci.

Množství matrice AS-Ceramicrete (% hm.)	Množství odpadu (% hm.)
95	5
80	20
75	25
70	30
60	40
50	50
40	60
35	65

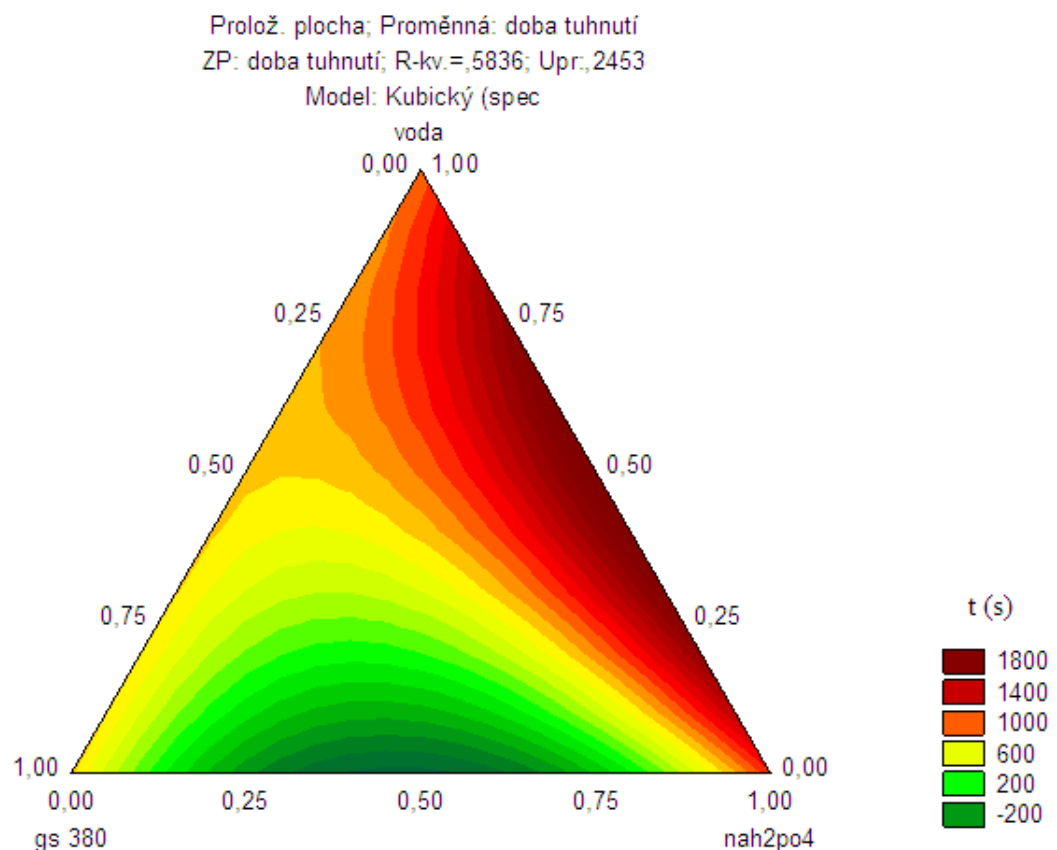
5.6.1 Komplexní vyluhovací test

Po ztuhnutí vzorků byl prováděn komplexní vyluhovací test, který se stával ze tří dílčích vyluhovacích zkoušek. První zkouška byla prováděna v prostředí kyseliny octové podle metodiky pro charakterizaci toxických vlastností (metoda 1311 agentury US EPA). Druhá zkouška byla provedena ve vodném prostředí podle postupu uvedeném v normě ČSN EN ISO 11111. Třetí vyluhovací test byl prováděn v prostředí alkalického pufru (pH=11), který byl připraven z roztoků tetraboritanu sodného a hydroxidu sodného. Při tomto testu byla tělesa loužena v desetinásobném množství pufru po dobu 24 h. Výluhy těles byly nejprve přefiltrovány, a následně u nich bylo změřeno pH a konduktivita. Poté bylo pH výluhů upraveno koncentrovanou kyselinou dusičnou na hodnotu 2,00 a byl stanoven obsah kovů (chrómu, olova a zinku) plamenovou atomovou absorpční spektrometrií.

6 Výsledky a diskuze

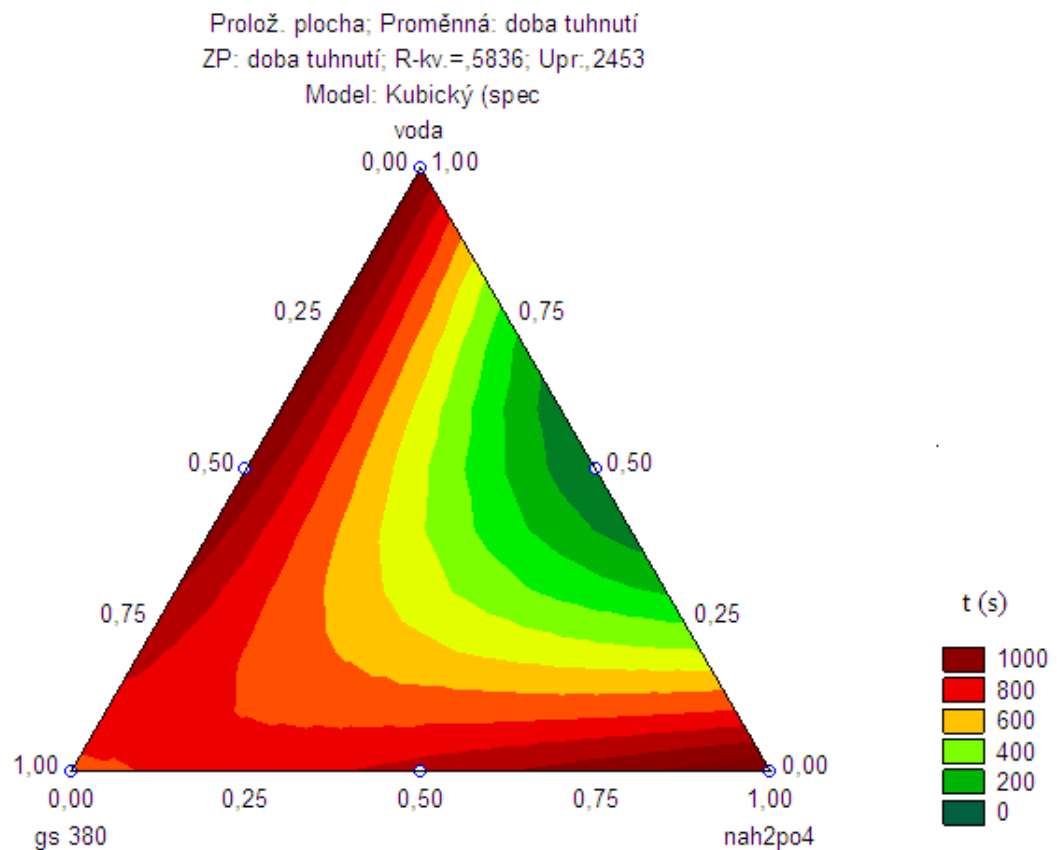
6.1 Příprava AS-Ceramicrete matrice vyráběné z NaH_2PO_4

Při předběžných pokusech o přípravu AS-Ceramicrete docházelo k rychlému tuhnutí reakční směsi (< 60 s) a také exotermní reakce zvedla teplotu směsi až na 70 °C. Proto byly hledány vhodné příměsi, pomocí nichž by se prodloužila doba tuhnutí. V betonářské technologii jsou hojně využívanými retardéry tuhnutí cukr (sacharosa) a tetraboritan sodný (borax). Retardační účinek tetraboritanu spočívá ve vytvoření povlaku na povrchu cementových zrn, proto lze předpokládat, že obdobný mechanismus se uplatní i při přípravě AS-Ceramicrete, čímž bude možné prodloužit dobu tuhnutí reakční směsi.



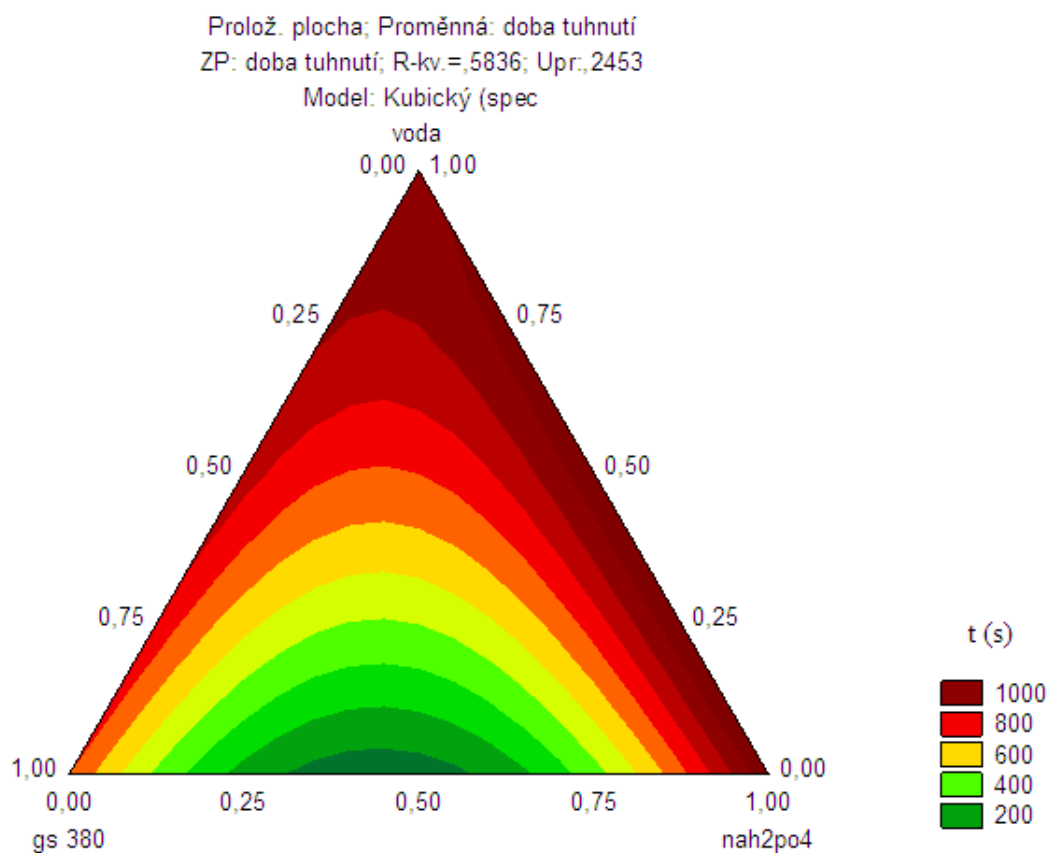
Obr. 1. Ternární diagram závislosti doby tuhnutí na složení reakční směsi (vysokopecní struska, NaH_2PO_4 a voda) s příměsí 15% boraxu.

Na **obr. 1.** je zobrazena závislost doby tuhnutí na složení reakčních směsí (vysokopecní struska, NaH_2PO_4 a voda) s 15% příměsí boraxu. Z obrázku je patrné, že se zvyšujícím se obsahem fosforečnanu sodného a vody vzrůstá doba tuhnutí. Uvnitř ternárního diagramu se nevyskytuje žádné minimum nebo maximum doby tuhnutí, což by indikovalo optimální složení směsi pro přípravu AS-Ceramicrete. Rovněž i množství dávkovaného retardantu bylo poměrně velké a proto bylo v následujících experimentech sníženo množství retardující přísady na 10 a 5 %. Výsledky těchto experimentů jsou zobrazeny pomocí ternárních diagramů (**obr. 2-3**).



Obr. 2. Ternární diagram závislosti doby tuhnutí na složení reakční směsi (vysokopecní struska, NaH_2PO_4 a voda) obsahující 5% boraxu.

Na **obr. 2.** lze vidět, že doba tuhnutí se ve velké části diagramu pohybuje okolo 1000 s. Vzorky, které měly složení spadající do těchto oblastí buď prakticky netuhly nebo jejich doba tuhnutí byla větší než 48 h. Přestože se při 10% obsahu retardantu v reakční směsi opět nevyskytovalo minimum uvnitř ternárního diagramu, bylo zvoleno takové složení reakční směsi (**tab. 8.**) u něhož měla být doba tuhnutí přibližně 15 min. Připravená reakční směs tuhla během 18 min., což lze považovat za dobrou shodu s předpovědí dle ternárního diagramu.

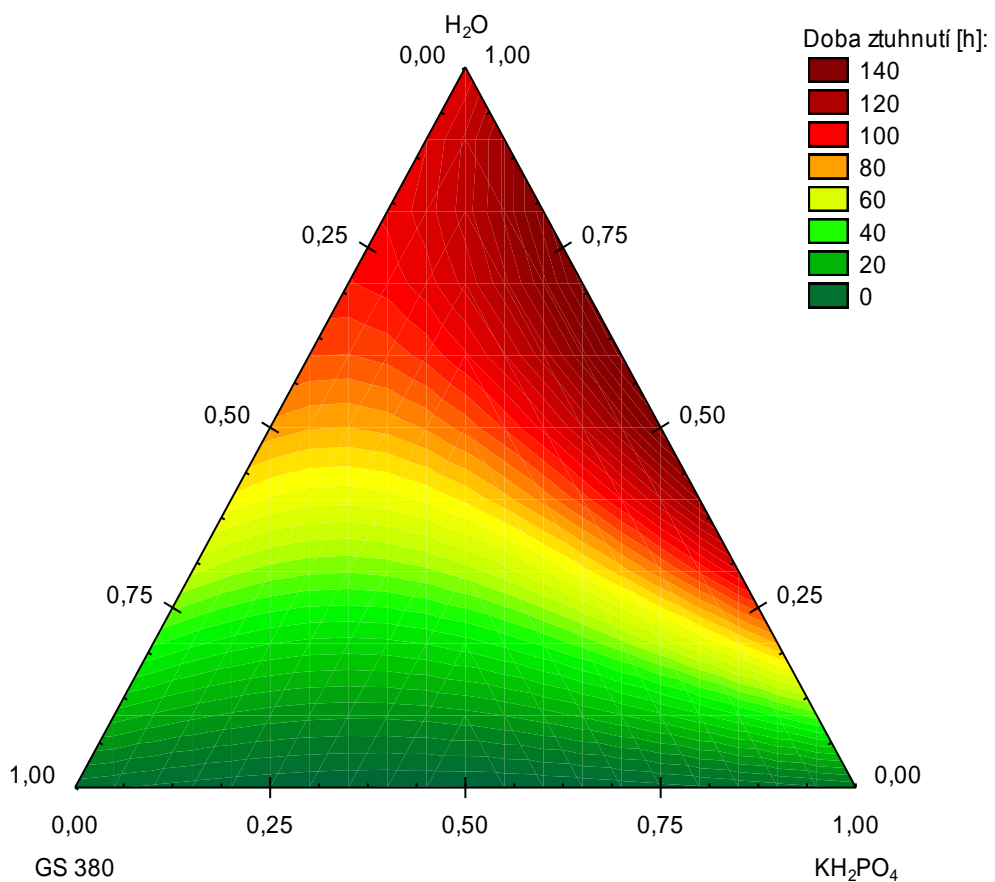


Obr. 3. Ternární diagram závislosti doby tuhnutí na složení reakční směsi (vysokopecní struska, NaH_2PO_4 a voda) obsahující 10% boraxu.

6.2 Příprava AS-Ceramicrete matrice vyráběné z KH_2PO_4

I při takto vyráběné matrici docházelo k rychlému tuhnutí reakční směsi (< 60 s) a také exotermní reakce zvedala teplotu směsi až na 70 °C. Proto se pro zpomalení doby tuhnutí použil rovněž borax. Na **obr. 4.** je zobrazen diagram závislosti doby tuhnutí na

složení reakční směsi č.1 (viz.**tab. 17**) s 15% hmotnostním množstvím boraxu. V diagramu je vidět, že se minimum nevyskytuje uprostřed reakční směsi, což by bylo optimální množství složení směsi pro přípravu AS-Ceramicrete z KH_2PO_4 . Tudíž se v následujících experimentech dané množství směsi trochu pozměněno, aby se doba tuhnutí pohybovala kolem 15 minut. Vhodné množství složení směsi se vyskytuje v **tab. 17**.



Obr. 4. Ternární diagram závislosti doby tuhnutí na složení reakční směsi (vysokopevní struska, KH_2PO_4 a voda) obsahující 15% boraxu.

Tab. 17. Složení reakčních směsí AS-Ceramicrete z KH_2PO_4 .

	Směs č.1	Směs č.2
vysokopecní struska	50	45
KH_2PO_4	25	25
H_2O	10	15
borax	15	15

6.3 Stabilizovaná / solidifikovaná odpadní struska s obsahem olova v AS-Ceramicrete vyrobeném z NaH_2PO_4 nebo KH_2PO_4

6.3.1 Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu ve vodném výluhu

Výsledky obsahu kovů ve vodném výluhu (S/S) odpadu v AS-Ceramicrete jsou shrnuty v **tab. 18.** pro matrici vyrobenou z NaH_2PO_4 a **tab. 19.** pro matrici vyrobenou z KH_2PO_4 . Přestože se zvyšovalo množství odpadu v matrici, byly všechny hodnoty obsahu kovů ve výluzích pod limitem detekce přístroje. Z tohoto lze usuzovat na skutečnost, že vodný výluh velmi nepřesně popisuje chemické chování odpadu, především s ohledem na acidobazické vlastnosti jednotlivých kovů obsažených v odpadu. V tabulkách lze také vidět, že pH se pohybovalo v rozmezí od 9,2–9,53 a konduktivita byla nejvyšší u samotného odpadu, jinak byla v rozmezí od 3,41 do 6,35 mS/cm.

Tab. 18. Obsah kovů ve vodném výluhu odpadní strusky s obsahem olova stabilizovaném a solidifikovaném v matrici AS-Ceramicrete z NaH_2PO_4 .

obsah odpadu [% hm.]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]
0	0,005	0,01	0,01	9,2	7,27
5	0,003	0,01	0,01	9,32	6,35
25	0,005	0,01	0,01	9,43	4,5
50	0,002	0,01	0,01	9,34	4,29
60	0,001	0,01	0,01	9,5	3,41
65	0,004	0,01	0,01	9,53	4,09
100	0,004	0,01	0,01	9,2	176
limit dle 294/2005 Sb.	0,4	0,05	0,05	(5-11)*	(250)*

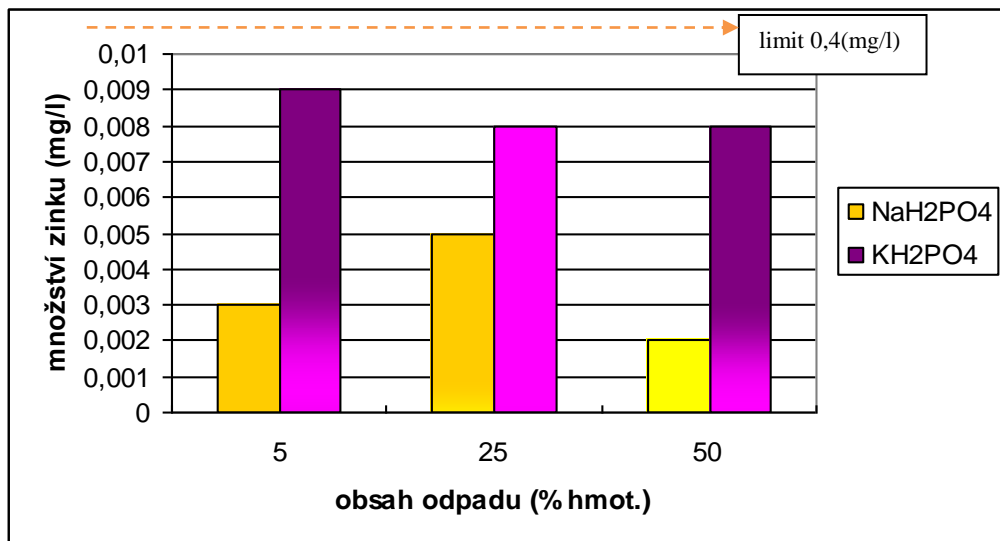
*- limitní ukazatele dle vyhlášky MŽP 383/2001

Tab. 19. Obsah kovů ve vodném výluhu odpadní strusky s obsahem olova stabilizovaném a solidifikovaném v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4 .

obsah odpadu [% hm.]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]
0	1,09	0	0,027	9,3	8,48
5	0,009	0,001	0,014	9,4	5,51
25	0,008	0,007	0	9,4	4,66
50	0,008	0,009	0,007	9,3	3,48
100	0,004	0,01	0,01	9,2	176
limit dle 294/2005 Sb.	0,4	0,05	0,05	(5-11)*	(250)*

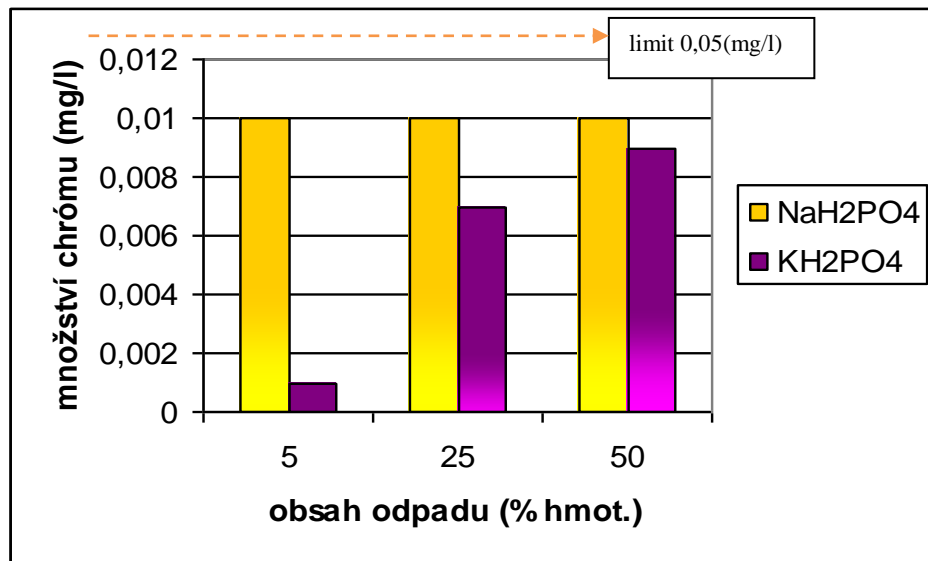
*- limitní ukazatele dle vyhlášky MŽP 383/2001

Na obr. 5 lze vidět srovnání množství vyluhovaného zinku ze stabilizovaného odpadu s přidavkem olova ve vodném výluhu v matrici AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4 . Je patrné, že matrice AS-Ceramicrete vytvořená z NaH_2PO_4 lépe stabilizovala množství zinku.



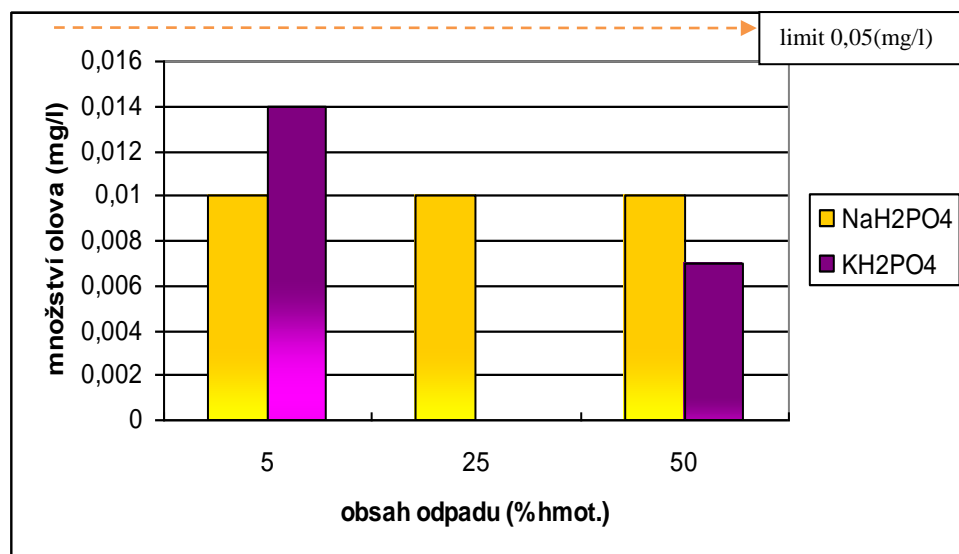
Obr. 5. Porovnání množství zinku vyluhovaného ve vodném výluhu v matricích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH₂PO₄ a KH₂PO₄.

Na obr. 6 lze vidět srovnání množství vyluhovaného chromu ze stabilizovaného odpadu s přísadkou olova ve vodném výluhu v matrici AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH₂PO₄ a KH₂PO₄. Je patrné, že v matrici AS-Ceramicrete vytvořené z NaH₂PO₄ se chrom vyluhuje při zvyšujícím množství stabilizovaného odpadu stále ve stejném množství a v matrici AS-Ceramicrete vyrobené z KH₂PO₄ se chrom s přísadkou stabilizovaného odpadu zvyšuje.



Obr. 6. Porovnání množství chrómu vyluhovaného ve vodném výluhu v matricích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4 .

Na obr. 7 lze vidět srovnání množství vyluhovaného olova ze stabilizovaného odpadu s přidavkem olova ve vodném výluhu v matrici AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4 . Je zřejmé, že v matrici AS-Ceramicrete vytvořené z NaH_2PO_4 se chrom vyluhuje při zvyšujícím množství stabilizovaného odpadu stále ve stejném množství a v matrici AS-Ceramicrete vyrobené z KH_2PO_4 množství vyluhovaného chrómu kolísá.



Obr. 7. Porovnání množství olova vyluhovaného ve vodném výluhu v matricích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4 .

6.3.2 Množství vyluhovaného Zn, Cr a Pb z odpadu v kyselém výluhu

Výsledky TCLP testu jsou zobrazeny v **tab. 20.** pro matrici AS-Ceramicrete připravovanou z NaH_2PO_4 a lze vidět, že v kyselém prostředí se obsah olova a chrómu ve výluhu pohyboval pod mezí detekce, naopak obsah zinku ve výluhu postupně narůstal s rostoucím obsahem odpadu v matrici AS-Ceramicrete. Naopak v **tab. 21.** pro matrici AS-Ceramicrete připravovanou z KH_2PO_4 lze poznat, že v kyselém prostředí byl obsah olova, zinku i chrómu ve výluhu pod mezí detekce. Lze tedy říci, že matrice AS-Ceramicrete připravovaná z KH_2PO_4 lépe stabilizovala/solidifikovala odpad s obsahem olova.

Tab. 20. Obsah kovů v kyselém výluhu odpadní strusky s obsahem olova S/S v matrici AS-Ceramicrete z NaH_2PO_4 .

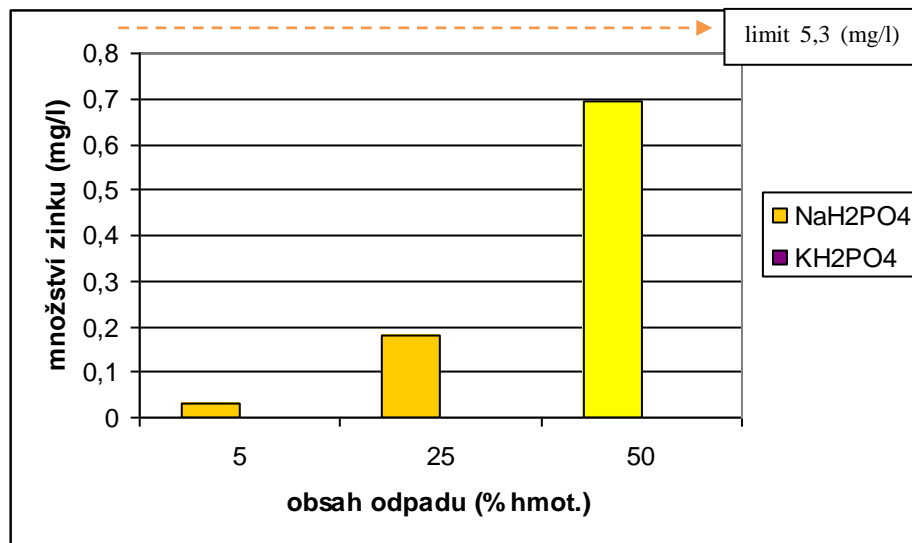
obsah odpadu [% hm.]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]
0	0,05	0,013	0,01	4,4	5,84
5	0,032	0,01	0,01	4,56	6,96
25	0,179	0,012	0,01	4,3	5,04
50	0,696	0,01	0,01	4,1	3,7
60	0,932	0,01	0,01	4,05	3,35
65	3,14	0,01	0,01	4,08	3,41
100	32,6	0,061	201,7	4,15	3,41
EPA 1311	5,3	0,86	0,37	-	-

Tab. 21. Obsah kovů v kyselém výluhu odpadní strusky s obsahem olova S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4 .

obsah odpadu [% hm.]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]
0	0	0	0	5,5	4,35
5	0	0	0	5	3,29
25	0	0	0	4,6	2,35
50	0	0	0	4,6	2,32
100	32,6	0,061	201,7	4,15	3,41
EPA 1311	5,3	0,86	0,37	-	-

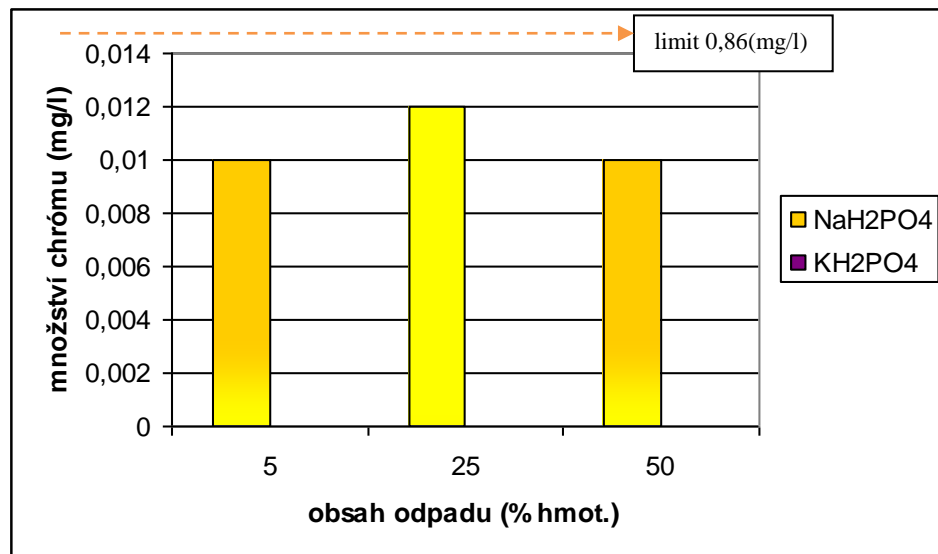
Na **obr. 8** lze vidět srovnání množství vyluhovaného zinku ze stabilizovaného odpadu s přidavkem olova v kyselém výluhu v matrici AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4 . Je patrné, že v matrici AS-Ceramicrete vytvořené z NaH_2PO_4 se množství vyluhovaného zinku zvyšuje s množstvím stabilizovaného odpadu a

v matrici AS-Ceramicrete vyrobené z KH_2PO_4 se s přidavkem stabilizovaného odpadu nevyluhoval žádný zinek.



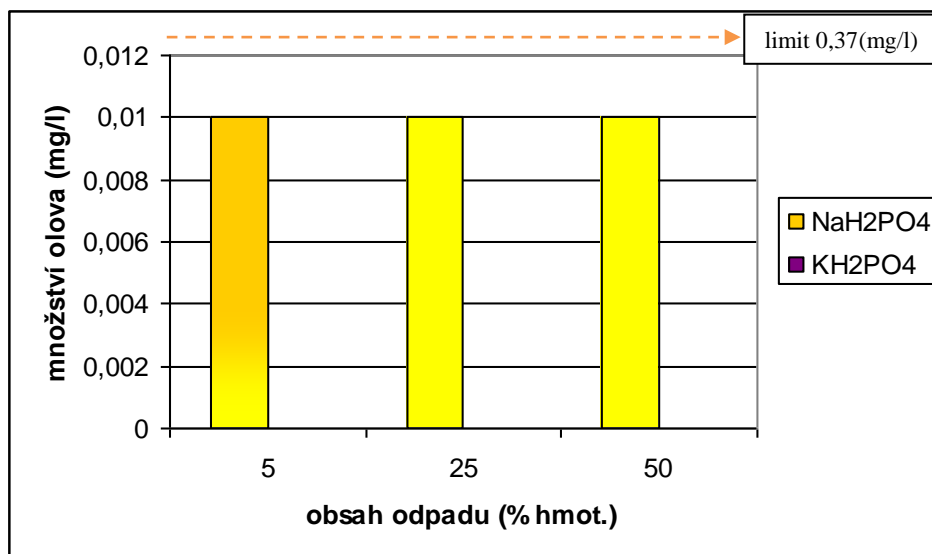
Obr. 8. Porovnání množství zinku vyluhovaného v kyselém výluhu v matricích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4 .

Na obr. 9 lze vidět srovnání množství vyluhovaného chrómu ze stabilizovaného odpadu s přidavkem olova v kyselém výluhu v matrici AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4 . Je zřejmé, že v matrici AS-Ceramicrete vytvořené z NaH_2PO_4 množství vyluhovaného chrómu kolísá a v matrici AS-Ceramicrete vyrobené z KH_2PO_4 se s přidavkem stabilizovaného odpadu nevyluhoval žádný chróm.



Obr. 9. Porovnání množství chromu vyluhovaného v kyselém výluhu v maticích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4 .

Na obr. 10 je vidět srovnání množství vyluhovaného olova ze stabilizovaného odpadu s přísávkem olova v kyselém výluhu v matici AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4 . Je zřejmé, že v matici AS-Ceramicrete vytvořené z NaH_2PO_4 se chrom vyluhuje při zvyšujícím množství stabilizovaného odpadu stále ve stejném množství a v matici AS-Ceramicrete vyrobené z KH_2PO_4 se s přísávkem stabilizovaného odpadu nevyluhovalo žádné olovo.



Obr. 10. Porovnání množství olova vyluhovaného v kyselém výluhu v matricích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4 .

6.3.3 Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu v alkalickém výluhu

Výsledky alkalického výluhu jsou zobrazeny v **tab. 22.** pro matrici vyrobenou z NaH_2PO_4 lze vidět, že v zásaditém prostředí se obsah zinku, chrómu a olova ve výluhu pohyboval pod mezí detekce. V **tab. 23.** pro matrici vyrobenou z KH_2PO_4 lze vidět, že i zde v zásaditém prostředí se všechny tři kovy ve výluhu pohybovaly pod mezí detekce.

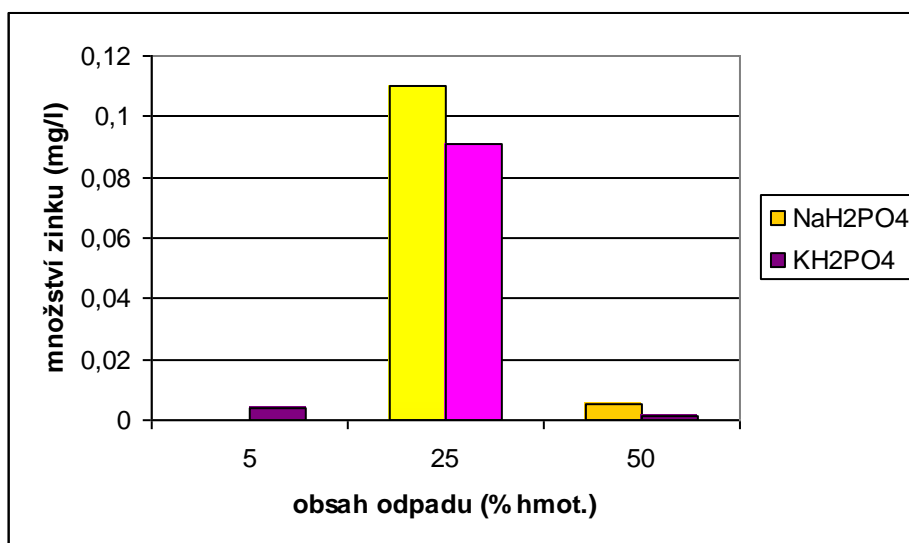
Tab. 22. Obsah kovů v alkalickém výluhu odpadní strusky s obsahem olova S/S v matrici AS-Ceramicrete z NaH_2PO_4 .

obsah odpadu [% hm.]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]
0	0,003	0,006	0	10,73	18,79
5	0	0,002	0,027	10,77	18,28
25	0,11	0,001	0	10,79	13,75
50	0,005	0,001	0	10,8	13,65
60	0,005	0,001	0	10,85	13,52
65	0,007	0,001	0,008	10,9	13,36
100	2,058	0,012	575,958	11,2	13,02

Tab. 23. Obsah kovů v alkalickém výluhu odpadní strusky s obsahem olova S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4 .

obsah odpadu [% hm.]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]
0	0,534	0,002	0	10,2	15,84
5	0,004	0,007	0,029	10,2	13,05
18	0,091	0,012	0,032	10,2	12,39
50	0,001	0,012	0,022	10,2	10,53
100	2,058	0,012	575,958	11,2	13,02

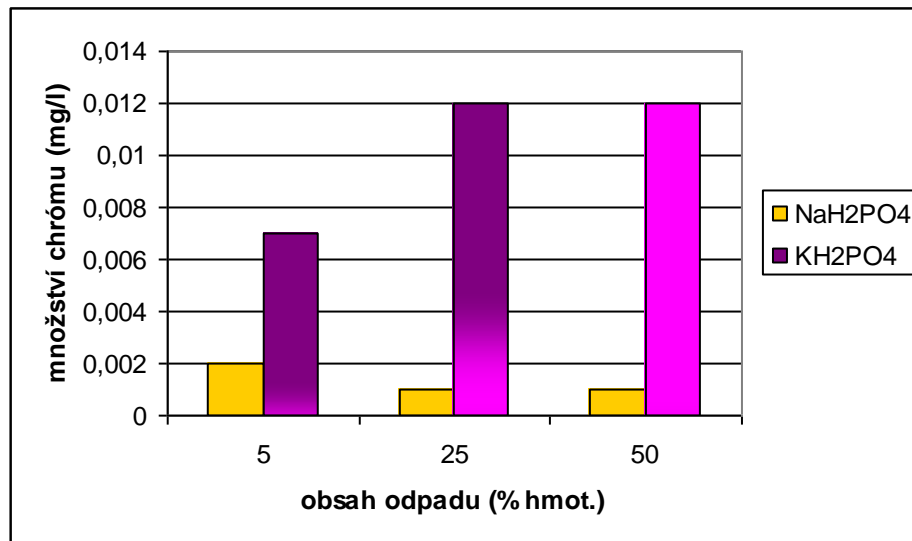
Na obr. 11 je vidět srovnání množství vyluhovaného zinku ze stabilizovaného odpadu s přidavkem olova v alkalickém výluhu v matrici AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4 . Je vidět, že v matrici AS-Ceramicrete vytvořené z NaH_2PO_4 a v matrici AS-Ceramicrete vyrobené z KH_2PO_4 se nejvíce zinku vyluhovalo u 25 %-ního stabilizovaného odpadu.



Obr. 11. Porovnání množství zinku vyluhovaného v alkalickém výluhu v matricích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4 .

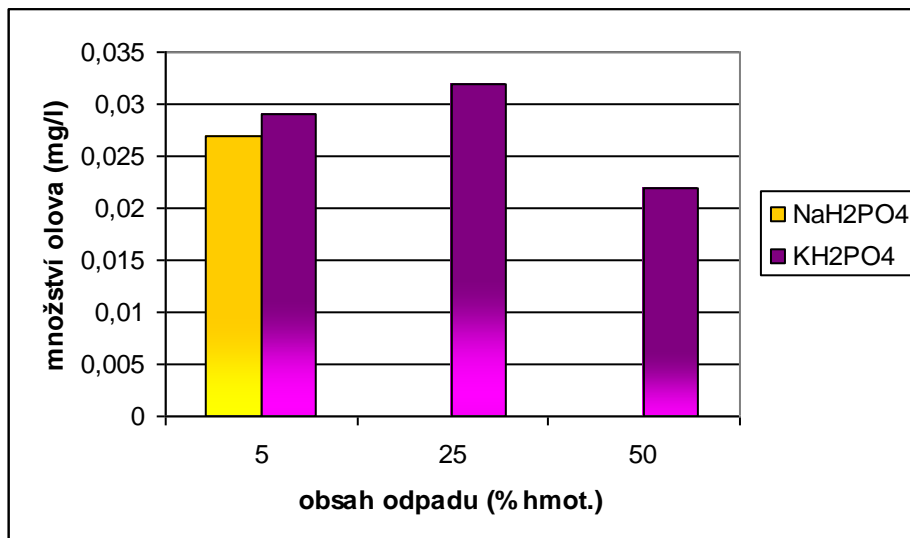
Na obr. 12 je vidět srovnání množství vyluhovaného chromu ze stabilizovaného odpadu s přidavkem olova v alkalickém výluhu v matrici AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4 . Je vidět, že v matrici AS-Ceramicrete vytvořené z NaH_2PO_4 se množství vyluhovaného chromu snižuje se zvyšujícím množstvím stabilizovaného odpadu a

v matrici AS-Ceramicrete vyrobené z KH_2PO_4 se množství chrómu zvyšuje s přidavkem stabilizovaného odpadu.



Obr. 12. Porovnání množství chrómu vyluhovaného v alkalickém výluhu v matricích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4 .

Na obr. 13 je vidět srovnání množství vyluhovaného olova ze stabilizovaného odpadu s přidavkem olova v alkalickém výluhu v matrici AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4 . Je zřejmé, že v matrici AS-Ceramicrete vytvořené z NaH_2PO_4 se olovo vyluhuje při zvyšujícím se množství stabilizovaného odpadu stále v menším množství a v matrici AS-Ceramicrete vyrobené z KH_2PO_4 množství vyluhovaného olova s přidavkem stabilizovaného odpadu kolísá.



Obr. 13. Porovnání množství olova vyluhovaného v alkalickém výluhu v matricích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4 .

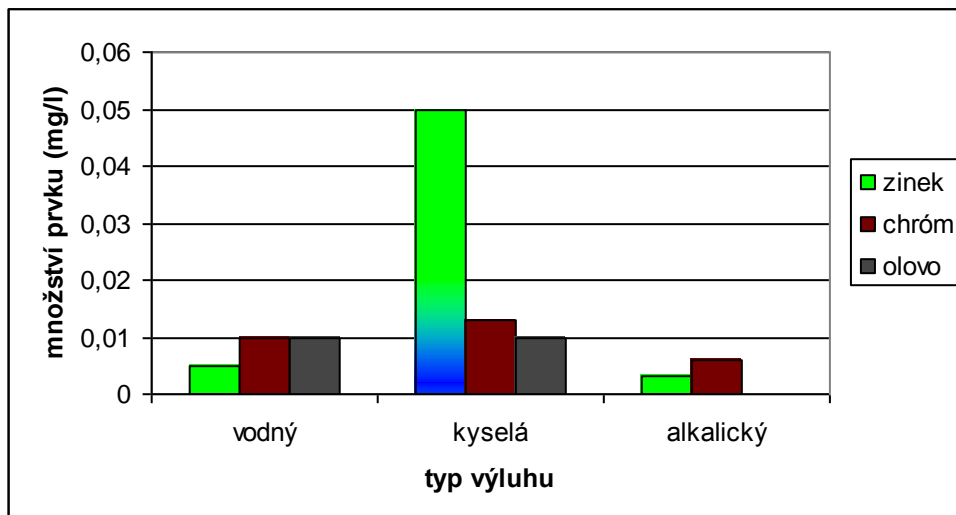
6.3.4 Pevnost stabilizátů odpadu

Výsledky pevnosti stabilizovaného odpadu s obsahem olova pro matici AS-Ceramicrete vyrobenou z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4 jsou uvedeny v **tab. 24**. Z tabulky je patrné, že s přidavkem odpadu se pevnost zvyšuje.

Tab. 24. Pevnost jednotlivých stabilizátů odpadu s obsahem olova.

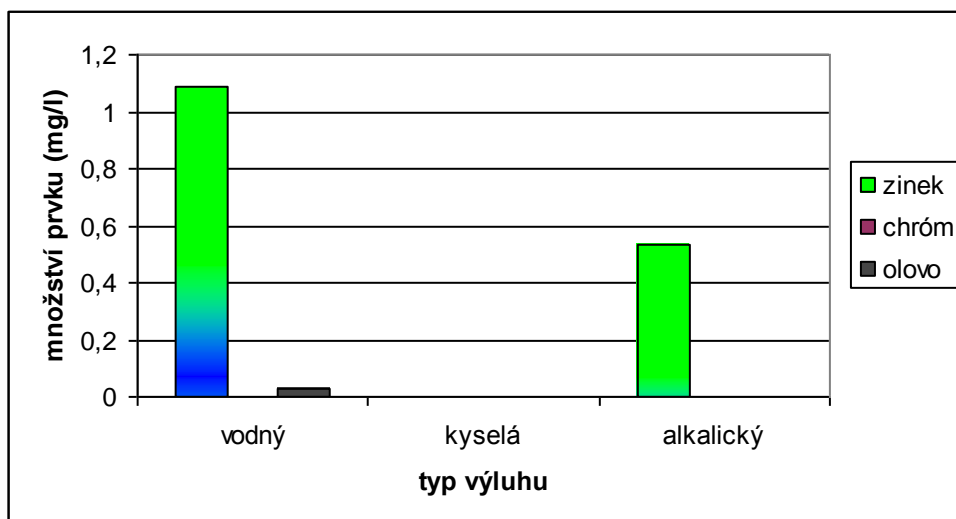
obsah odpadu [% hm.]	AS-Ceramicrete z NaH_2PO_4	AS-Ceramicrete z KH_2PO_4
	pevnost [MPa]	pevnost [MPa]
5	14,91	8,32
25	16,57	8,27
50	16,53	13,25

Na **obr. 14** lze vidět, množství vyluhovaného Pb, Cr, Zn z matrice AS-Ceramicrete vyrobené z NaH_2PO_4 . Nejvíce těchto prvků se z matrice vyluhovalo v kyselém vyluhovacím testu.



Obr. 14. Porovnání jednotlivých prvků vyluhovaných z výluhu samotné matrice AS-Ceramicrete vyrobené z NaH_2PO_4 .

Na obr. 15 lze vidět, množství vyluhovaného Pb, Cr, Zn z matrice AS-Ceramicrete vyrobené z KH_2PO_4 . Nejvíce se z matrice vyluhoval zinek ve vodném a alkalickém vyluhovacím testu.



Obr. 15. Porovnání jednotlivých prvků vyluhovaných z výluhu samotné matrice AS-Ceramicrete vyrobené z KH_2PO_4 .

Stabilizovaný odpad s přidavkem olova v matrici AS-Ceramicretu vyrobeného jak z NaH_2PO_4 tak z KH_2PO_4 , můžeme je zařadit do první třídy vyluhovatelnosti. Neboť všechny stanovované hodnoty jsou pod limity.

Když mezi sebou porovnáme množství vyluhovaného Zn, Pb a Cr z jednotlivých matric AS-Ceramicrete vyrobené z NaH_2PO_4 (viz. **obr. 14**) a KH_2PO_4 (viz. **obr. 15**), můžeme si všimnout, že matrice AS-Ceramicrete vyrobená z KH_2PO_4 lépe stabilizovala prvky Cr a Pb v komplexním vyluhovacím testu, zatímco z matrice AS-Ceramicrete vyrobené z NaH_2PO_4 byly vyluhovány Cr, Zn a Pb vždy v určitém množství v komplexním vyluhovacím testu.

6.4 Stabilizovaný / solidifikovaný odpad popílku z kotle spalovny průmyslového odpadu pomocí AS-Ceramicrete

6.4.1 Množství vyluhovaného Zn, Cr a Pb z odpadu ve vodném výluhu

Výsledky obsahu kovů ve vodném výluhu (S/S) odpadu v AS-Ceramicrete jsou shrnuty v **tab. 25**, vyrobeného z KH_2PO_4 . I přesto, že se zvyšovalo množství odpadu popílku z kotle spalovny v matrici, byly všechny hodnoty obsahu kovů ve vodném výluhu pod limitním ukazatelem. V tabulce lze vidět, že pH se pohybovalo v rozmezí od 6,6–9,3 a konduktivita byla nejvyšší u samotného odpadu, jinak byla v rozmezí od 5,83 do 8,48 mS/cm.

Tab. 25. Obsah kovů ve vodném výluhu odpadu popílku z kotle spalovny S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4 .

obsah odpadu [% hm.]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]
0	1,09	0	0,027	9,3	8,48
5	0,006	0,009	0,008	9,3	7,2
25	0,007	0,018	0	8,8	7,61
30	0,007	0,015	0,006	8,6	5,83
100	2152,9	0,029	5	6,6	19,18
limit dle 294/2005 Sb.	0,4	0,05	0,05	(5-11)*	(250)*

*- limitní ukazatele dle vyhlášky MŽP 383/2001

6.4.2 Množství vyluhovaného Zn, Cr a Pb z odpadu v kyselém výluhu

V **tab. 26.** jsou zobrazeny výsledky TCLP testu pro matrici AS-Ceramicrete připravenou z KH_2PO_4 a lze vidět, že v kyselém prostředí se obsah olova a chrómu ve výluhu pohyboval pod limitem, naopak obsah zinku ve výluhu postupně narůstal s rostoucím obsahem odpadu v matrici AS-Ceramicrete. V **tab. 26.** lze vidět, že pH se pohybovalo v rozmezí od 4,2–5,5 a konduktivita byla nejvyšší u samotného odpadu, jinak byla v rozmezí od 3,4 do 4,35 mS/cm.

Tab. 26. Obsah kovů v kyselém výluhu odpadu popílku z kotle spalovny S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4 .

obsah odpadu [% hm.]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]
0	0	0	0	5,5	4,35
5	0	0	0	4,2	3,4
25	5,143	0,003	0	4,5	3,98
30	9,073	0	0	4,6	4,3
100	1398,916	0,067	3,366	4,4	12,01
EPA 1311	5,3	0,86	0,37	-	-

6.4.3 Množství vyluhovaného Zn, Cr a Pb z odpadu v alkalickém výluhu

Výsledky alkalického výluhu jsou zobrazeny v **tab. 27.** pro matrici vyrobenou z KH_2PO_4 lze vidět, že v zásaditém prostředí se obsah zinku, chrómu a olova ve výluhu pohyboval pod mezí detekce, pH se pohybovalo v rozmezí od 9,3–10,2 a konduktivita byla nejvyšší u samotného odpadu, jinak byla v rozmezí od 15,84 do 15,95 mS/cm.

Tab. 27. Obsah kovů v alkalickém výluhu odpadu popílku z kotle spalovny S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4 .

obsah odpadu [% hm.]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]
0	0,534	0,002	0	10,2	15,84
5	0,006	0,011	0	10,2	15,85
25	0,011	0,011	0,008	10,2	15,95
30	0,002	0,012	0	10,2	15,92
100	0,127	0,038	0,202	9,3	23,88

6.4.4 Pevnost u stabilizátů odpadu

Výsledky pevnosti stabilizovaného odpadu popílku z kotle spalovny jsou uvedeny v **tab. 28**. Z tabulky je patrné, že s přidavkem odpadu se pevnost zvyšuje.

Tab. 28. Pevnost jednotlivých stabilizátů odpadu popílku z kotle spalovny.

Obsah odpadu [% hm.]	pevnost [Mpa]
5	14,91
25	16,57
30	16,53

Stabilizovaný odpad popílku z kotle průmyslové spalovny v matrici AS-Ceramicrete vyrobeného z KH_2PO_4 , můžeme zařadit do první třídy vyluhovatelnosti, neboť všechny hodnoty stanovovaných prvků ve vodném výluhu se vyskytovaly pod limity.

6.5 Stabilizovaný / solidifikovaný odpad popílku z elektrofiltru spalovny v AS-Ceramicrete

6.5.1 Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu ve vodném výluhu

Výsledky obsahu kovů ve vodném výluhu (S/S) odpadu popílku z elektrofiltru spalovny v AS-Ceramicrete vyrobeného z KH_2PO_4 jsou shrnuty v **tab. 29**. I přesto, že se hodnoty obsahu kovů pomalu s přibývajícím odpadem zvyšovaly, byly všechny hodnoty obsahu kovů ve vodném výluhu pod limitním ukazatelem. V tabulce lze vidět, že pH se pohybovalo v rozmezí od 5,8–9,3 a konduktivita byla nejvyšší u samotného odpadu, jinak byla v rozmezí od 6,8 do 17,25 mS/cm.

Tab. 29. Obsah kovů ve vodném výluhu odpadu popílku z elektrofiltru spalovny S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4 .

obsah odpadu [% hm.]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]
0	1,09	0	0,027	9,3	8,48
5	0,007	0,019	0,007	9,3	6,8
20	0,021	0,036	0,008	8,2	17,25
25	0,084	0,04	0,018	7,8	16,24
100	4897,416	0,038	7,903	5,8	41,4
limit dle 294/2005 Sb.	0,4	0,05	0,05	(5-11)*	(250)*

*- limitní ukazatele dle vyhlášky MŽP 383/2001

6.5.2 Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu v kyselém výluhu

Výsledky kyselého výluhu jsou zobrazeny v **tab. 30.** pro matrici vyrobenou z KH_2PO_4 lze vidět, že v kyselém prostředí se obsah olova a chrómu ve výluhu pohyboval pod limitem, ale obsah zinku rostl s množstvím přidaného odpadu. pH se pohybovalo v rozmezí od 4,2–5,5 a konduktivita byla nejvyšší u samotného odpadu, jinak byla v rozmezí od 3,62 do 10,15 mS/cm.

Tab. 30. Obsah kovů v kyselém výluhu odpadu popílku z elektrofiltru spalovny S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4 .

obsah odpadu [% hm.]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]
0	0	0	0	5,5	4,35
5	0,106	0	0	4,8	3,62
20	7,663	0	0	4,8	7,56
25	8,803	0	0	5	10,15
100	25425	0,054	2,289	4,2	25,84
EPA 1311	5,3	0,86	0,37	-	-

6.5.3 Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu v alkalickém výluhu

V **tab. 31.** jsou zobrazeny výsledky alkalického výluhu pro matrici vyrobenou z KH_2PO_4 a lze vidět, že se hodnoty obsahu kovů pomalu s přibývajícím odpadem zvyšují.

valy, ale i přesto byly všechny hodnoty obsahu kovů v alkalickém výluhu pod limitem detekce přístroje. Hodnoty pH se pohybovaly v rozmezí od 7,2–10,2 a konduktivita byla nejvyšší u samotného odpadu, jinak byla v rozmezí od 15,84 do 26,14 mS/cm.

Tab. 31. Obsah kovů v alkalickém výluhu odpadu popílku z elektrofiltru spalovny S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4 .

obsah odpadu [% hm.]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]
0	0,534	0,002	0	10,2	15,84
5	0,002	0,02	0	10,1	16,41
20	0,046	0,023	0,013	10,2	20,92
25	0,063	0,037	0,016	9	26,14
100	86,45	0,041	3,941	7,2	44,2

6.5.4 Pevnost stabilizátů odpadu

Výsledky pevnosti stabilizovaného odpadu popílku z elektrofiltru spalovny jsou uvedeny v **tab. 32**. Z tabulky je patrné, že s přidavkem odpadu se pevnost zvyšuje.

Tab. 32. Pevnost jednotlivých stabilizátů odpadu popílku z elektrofiltru spalovny.

obsah odpadu [% hm.]	pevnost [MPa]
5	11,6
20	16,46
25	16,58

Stabilizovaný odpad popílku z elektrofiltru průmyslové spalovny v matrici AS-Ceramicrete vyrobeného z KH_2PO_4 , můžeme zařadit do první třídy vyluhovatelnosti, neboť všechny hodnoty stanovovaných prvků ve vodném výluhu se vyskytovaly pod limity.

6.6 Stabilizovaný / solidifikovaný odpad z likvidace vyřazené munice v AS-Ceramicrete

6.6.1 Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu ve vodném výluhu

V **tab. 33.** jsou shrnuty výsledky obsahu kovů ve vodném výluhu (S/S) odpadu z likvidace vyřazené munice v AS-Ceramicrete vyrobeného z KH_2PO_4 . V tabulce lze vidět, že pH se pohybovalo v rozmezí od 9,3–9,9 a konduktivita byla v rozmezí od 6,05 do 8,61 mS/cm.

Tab. 33. Obsah kovů ve vodném výluhu odpadu z likvidace vyřazené munice S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4 .

obsah odpadu [% hm.]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]
0	1,09	0	0,027	9,3	8,48
5	0,005	0	0,014	9,4	6,05
25	0,005	0,189	0,005	9,9	7,1
30	0,009	1,003	0,022	9,9	7,56
40	0,005	0,454	0,009	9,8	8,61
100	0	0	0,096	9,4	8,3
limit dle 294/2005 Sb. tř. I	0,4	0,05	0,05	(5-11)*	(250)*
limit dle 294/2005 Sb. tř. II	20	7	5	(5,5-12)*	(600)*

*- limitní ukazatele dle vyhlášky MŽP 383/2001

6.6.2 Množství vyluhovaného Zn, Cr a Zn z odpadu ve v kyselém výluhu

Výsledky kyselého výluhu jsou zobrazeny v **tab. 34.** pro matrici vyrobenou z KH_2PO_4 lze vidět, že v kyselém prostředí se obsah olova a chrómu ve výluhu pohyboval pod limitem, ale obsah zinku kolísal s množstvím přidaného odpadu. pH se pohybovalo v rozmezí od 4,1–6,3 a konduktivita byla v rozmezí od 4,11 do 6,25 mS/cm.

Tab. 34. Obsah kovů v kyselém výluhu odpadu z likvidace vyřazené munice S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4 .

obsah odpadu [% hm.]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]
0	0	0	0	5,5	4,35
5	0,701	0,028	0,093	4,1	5,66
25	2,913	0,04	0,296	4,1	6,25
30	3,473	0,091	0,328	4,9	5,51
40	1,608	0,043	0,16	4,4	4,11
100	74,12	0	584,1	6,3	4,41
EPA 1311	5,3	0,86	0,37	-	-

6.6.3 Množství vyluhovaného Zn, Cr a Pb z odpadu v alkalickém výluhu

V **tab. 35.** jsou zobrazeny výsledky alkalického výluhu pro matrici vyrobenou z KH_2PO_4 a lze vidět, že se hodnoty obsahu kovů pomalu s přibývajícím odpadem zvyšovaly, ale i přesto byly všechny hodnoty obsahu kovů v alkalickém výluhu pod limitem detekce přístroje. Hodnoty pH se pohybovaly v rozmezí od 10–10,5 a konduktivita byla v rozmezí od 15,84 do 18,57 mS/cm.

Tab. 35. Obsah kovů v alkalickém výluhu odpadu z likvidace vyřazené munice S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4 .

obsah odpadu [% hm.]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]
0	0,534	0,002	0	10,2	15,84
5	0,007	0,018	0	10	17,78
25	0,003	0,037	0	10,2	17,28
30	0,019	0,043	0,074	10,5	16,81
40	0,01	0,048	0,036	10,4	18,57
100	0,067	0,012	0,453	10,2	16,9

6.6.4 Pevnost stabilizátů odpadu

Výsledky pevnosti stabilizovaného odpadu z vyřazené munice jsou uvedeny v **tab. 36.** Z tabulky je patrné, že s přidáním odpadu se pevnost zvyšuje.

Tab. 36. Pevnost jednotlivých stabilizátů odpadu popílku z elektrofiltru spalovny.

obsah odpadu [% hm.]	pevnost [MPa]
5	8,28
25	9,94
30	9,98
40	11,62

Stabilizovaný odpad z likvidace munice v matrici AS-Ceramicrete vyrobeného z KH_2PO_4 , můžeme zařadit do druhé třídy vyluhovatelnosti. Neboť množství vyluhovaného chromu přesahuje limit první vyluhovací třídy ve vodném vyluhovacím testu viz. **tab. 33**.

6.7 Příprava AS-Ceramicrete z odpadu popílku z teplárny Zlín a roztoků KH_2PO_4

6.7.1 Množství vyluhovaného Zn, Cr a Pb z AS-Ceramicrete ve vodném výluhu

V **tab. 37**. jsou shrnuty výsledky obsahu kovů ve vodném výluhu matrice AS-Ceramicrete vyrobeného z popílku teplárny a roztoků KH_2PO_4 . V tabulce lze vidět, že pH se pohybovalo v rozmezí od 12,3–12,5 a konduktivita byla v rozmezí od 5,6 do 9,37 mS/cm.

Tab. 37. Obsah kovů ve vodném výluhu odpadu popílku z teplárny Zlín S/S v matrici AS-Ceramicrete z roztoku KH_2PO_4 .

Roztok KH_2PO_4 [%]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	As [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]	Rozpuštěné látky [mg/l]
0	0,024	0,045	0,025	0	12,5	9,37	426,4
5	0,033	0,021	0,019	0	12,3	5,6	214,8
10	0,009	0,024	0,019	0	12,3	6,86	283,6
15	0,017	0,024	0,008	0	12,3	8,1	346,4
18	0,086	0,019	0,096	0	12,3	7,11	348
limit dle 294/2005 I	0,4	0,05	0,05	0,05	(5-11)*	(250)*	400
limit dle 294/2005 IIb	5	1	1	0,2	-	-	400

*- limitní ukazatele dle vyhlášky MŽP 383/2001

6.7.2 Množství vyluhovaného Zn, Cr a Pb z AS-Ceramicrete v kyselém výluhu

V **tab. 38.** jsou shrnuty výsledky obsahu kovů v kyselém výluhu matrice AS-Ceramicrete vyrobeného z popílku teplárny a roztoku KH_2PO_4 . V tabulce lze vidět, že pH se pohybovalo v rozmezí od 5–11,9 a konduktivita byla v rozmezí od 3,01 do 4,66 mS/cm.

Tab. 38. Obsah kovů v kyselém výluhu odpadu popílku z teplárny Zlín S/S v matrici AS-Ceramicrete z roztoku KH_2PO_4 .

Roztok KH_2PO_4 [%]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]
0	0	0,022	0	11,9	4,66
5	0,014	0,014	0,011	5,15	3,01
10	0,022	0,010	0,065	5,13	3,18
15	0,047	0,013	0,015	5,2	3,31
18	0,022	0,005	0,028	5	3,21
EPA 1311	5,3	0,86	0,37	-	-

6.7.3 Množství vyluhovaného Zn, Cr a Pb z AS-Ceramicrete v alkalickém výluhu

V **tab. 39.** jsou shrnuty výsledky obsahu kovů v alkalickém výluhu matrice AS-Ceramicrete vyrobeného z popílku teplárny a roztoku KH_2PO_4 . V tabulce lze vidět, že pH se pohybovalo v rozmezí od 12,3–13,6 a konduktivita byla v rozmezí od 16,29 do 21,32 mS/cm.

Tab. 39. Obsah kovů v alkalickém výluhu odpadu popílku z teplárny Zlín S/S v matrici AS-Ceramicrete z roztoku KH_2PO_4 .

Roztok KH_2PO_4 [%]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH [1]	κ [mS/cm]
0	0,001	0,036	0,743	13,6	21,32
5	0,004	0,030	0	12,5	17,01
10	0	0,029	0	12,3	16,29
15	0	0,033	0	12,3	16,33
18	0	0,024	0	12,4	16,33

6.7.4 Pevnost jednotlivých matric AS-Ceramicrete

Výsledky pevnosti matrice AS-Ceramicrete vyrobené z popílku teplárny a roztoku KH_2PO_4 jsou uvedeny v **tab. 40**. Z tabulky je patrné, že pevnost velmi kolísá.

Tab. 40. Pevnost jednotlivých stabilizátů odpadu popílku z teplárny Zlín + roztoky dihydrogenfosforečnanu draselného.

Roztok KH_2PO_4 [%]	pevnost [MPa]
0	7,99
5	9,81
10	4,92
15	6,51
18	6,36

7 ZÁVĚR

V této práci byla studována jak příprava matric AS-Ceramicrete, tak S/S odpadů v AS-Ceramicrete. U matric AS-Ceramicrete bylo nalezeno vhodné množství reakčních komponent s ohledem na dobu tuhnutí do 15 minut. S/S v AS-Ceramicrete byla prováděna s (5-65 %) následujících vybraných odpadů: struska z rafinace olova, popílek z kotle spalovny, popílek z elektrofiltru spalovny a odpad z likvidace vyřazené munice. Pro ověření účinnosti S/S všech stabilizovaných odpadů byl proveden komplexní vyluhovací test, který byl zaměřen na kovy Pb, Zn a Cr.

Při S/S strusky z rafinace olova v AS-Ceramicrete na bázi NaH_2PO_4 bylo zjištěno, že při vyluhovacím testu ve vodě a v alkalickém médiu byla stabilizace sledovaných kovů účinnější než v kyselém vyluhovacím médiu. Naopak, v kyselém vyluhovacím médiu byly kovy lépe stabilizovány, pokud byl AS-Ceramicrete připraven na bázi KH_2PO_4 . Nicméně, s ohledem na limity uvedené v platné legislativě v ČR, bylo možné odpad po S/S v AS-Ceramicrete na bázi NaH_2PO_4 i KH_2PO_4 zařadit do I. třídy vyluhovatelnosti.

Po S/S popílku z kotle spalovny v AS-Ceramicrete na bázi KH_2PO_4 bylo zjištěno, že všechny naměřené hodnoty se vyskytovaly pod limity uvedené v platné legislativě v ČR, tudíž bylo možné odpad zařadit do I. třídy vyluhovatelnosti.

I po S/S popílku z elektrofiltru spalovny v AS-Ceramicrete na bázi KH_2PO_4 bylo zjištěno, že všechny naměřené hodnoty se vyskytovaly pod limity uvedené v platné legislativě v ČR, tudíž bylo možné odpad zařadit do I. třídy vyluhovatelnosti.

Poslední S/S odpad z likvidace vyřazené munice v AS-Ceramicrete na bázi KH_2PO_4 , přesahoval u naměřených hodnot limitní hodnotu chrómu uvedenou v platné české legislativě, tudíž bylo možné tento odpad zařadit do II. Třídy vyluhovatelnosti.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] **Jeong S. Y., Wagh A. S.** *Chemically bonded phosphate ceramics: Cementing the Gap between Ceramics, Cements, and Polymers.* [online]. Energy Technology Division, Chemical Technology Division, Argonne National Laboratory. [cit. 09-04-11].
Dostupné na:
http://www.anl.gov/techtransfer/Available_Technologies/Material_Science/Ceramicrete/ceramicrete.pdf
- [2] **PYTLÍK, P.** *Technologie betonu.* Brno : VUT, 2000. ISBN: 80-214-1647-5
- [3] *Ceramicrete: Applications, Advantages, and Economics* [online]. [cit. 09-9-15].
Dostupné na:
http://www.anl.gov/techtransfer/Available_Technologies/Material_Science/Ceramicrete/Ceramicret_advantages.html
- [4] *Anorganická pojiva.* [online] [cit.10-04-19]
Dostupné na:
http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/anorganicka_pojiva.html#sadra
- [5] *What is hydraulic cement.* [online] [cit. 10-02-17]
Dostupné na:
<http://www.wisegeek.com/what-is-hydraulic-cement.htm>
- [6] *Portlandský cement.* [online] [cit. 10-02-18]
Dostupný na:
<http://stavebni-material.blogspot.com/2010/01/portlandsky-cement.html>

- [7] *Chemická podstata hmoty*. [online] [cit. 10-02-17]
Dostupné na:
<http://www.claypolymers.com/cz/clay-polymer/podstata-hmoty.html>
- [8] **Wilson A.D., Nicholson J.W.:** *Acid-Base Cements* [online], Cambridge university Press, Cambridge, UK, 1993 [cit. 10-02-15]
Dostupné na:
http://www.google.com/books?hl=cs&lr=&id=KCLZ_kgTN9MC&oi=fnd&pg=PR17&dq=acidbase+cements&ots=YjaCSuyM0M&sig=uNZrpXhkLIXqXs35j7LIUWCjuOI#v=onepage&q=&f=false
- [9] **Carter D.H a kol.:** *Role of exchanged ions in the integration of ionomeric (glass polyalkenoate) bone*, Department of Oral Medicine and Dental Diagnostic Science, Turner Dental School, University of Manchester, Higher Cambridge St, Manchester M15 WH, UK; “Biomaterials Research Group, University of Sheffield, Claremont Crescent, Sheffield S70 2TA, UK
- [10] **Wagh A.S.:** *Chemically Bonded phosphate ceramics*, Argonne National Laboratory, 2004
- [11] **Wagh A.S., Jeong S., Singh D.:** *Chemically Bonded phosphate ceramics for stabilization and solidification of mixed waste*, [online], Energy Technology Division, Argonne National Laboratory, 9700 S. Cass Avenue, Argonne, IL 60439 [09-09-20]
Dostupné na:
http://www.anl.gov/techtransfer/Available_Technologies/Material_Science/Ceramicrete/CRC5.pdf
- [12] **Bothe J.V, Brown P.W.:** *Low temperature synthesis of $AlPO_4$* , *Ceram.Trans.* 16 (1991) 689-699
- [13] **Lukasiewicz S.J, Reed J.S.:** *Phase development on reacting phosphoric acid with various bayer-process aluminas*, *Ceram.Bull.* 66 (1987) 1134-1138

- [14] **Finch T., Sharp J. H.:** *Chemical reactions between magnesia and aluminium orthophosphate to form magnesia-phosphate cements*, J. Mater. Sci., 24, 1989, 4379-4386
- [15] **Yoldas B. E.,** *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 54, 1975, 286-290
- [16] **Wilson A.D., Kent B. E., Clinton D., Miller R.P.:** *The formation and microstructure of the dental silicate cement* [online] , J.Mater.Sci., [cit. 09-10-07]
Dostupné na:
<http://www.springerlink.com/content/c62h6p8j6n507051/>
- [17] **Wilson A.D., Kent B. E.:** *Dental silicate cements IX*, Decomposition of the powder, J. Dent. Res., 49, 21-26
- [18] **Jarcho M.:** *Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics clinical orthopaedics and related research* [online]: June 1981 - Volume 157 - Issue - ppg 259-278 [cit. 09-10-05]
Dostupné na:
http://journals.lww.com/corr/Citation/1981/06000/Calcium_Phosphate_Ceramics_as_Hard_Tissue.37.aspx
- [19] **Kingery W.D.:** *Fundamental study of phosphate bonding in refractories*, J.Am.Ceram.Soc. 33, 1950, 242-250
- [20] **Turbina L.I. a kol.:** *Inorganic materials*, vol. 26, Plenum Press, New York, 1990
- [21] **Golyenko-Wolfson S. L. a kol.:** *Chemical basis of fabrications and applications of phosphate binders and coatings*, Leningrad 1968

- [22] **Wagh A. a kol.:** *Iron phosphate based chemically bonded phosphate ceramics for mixed waste stabilization* [online], Argonne national laboratory, 1997 [cit.10-03-11]
Dostupné na:
<http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/45987681sgPy/webviewable/459876.pdf>
- [23] **Wilson A.D.:** *The chemistry of dental cement*, Chem. Soc. Rev. Vol. 7, no. 2, pp. 265. 1978
- [24] **Jeong S. Y., Wagh A. S. High, Singh D.:** *High Strength Phosphate Cement Using Industrial Byproduct Ashes* [online]. Energy Technology Division, Argonne National Laboratory [cit. 09-9-18]
Dostupné na:
http://www.anl.gov/techtransfer/Available_Technologies/Material_Science/Ceramicrete/hawai_paper.pdf
- [25] **Wagh A.S.:** *Chemically bonded phosphate ceramics - A novel class of geopolymers*. Ceramic Transactions , pp. 107-116. 18-21 Apr. 2004
- [26] **Wagh A.S., Natarajan R., McDaniel R. L., Patil S.:** *Ceramicrete blends produce strong, low-permeability cements for arctic*, Oil & Gas Journal; May 16, 2005; 103, 19; ABI/INFORM Global pg. 48
- [27] *Chemie a technologie sloučenin fosforu.* [online] [cit.10-04-19]
Dostupné na:
http://fzp.ujep.cz/KTV/uc_texty/pt1/Chemie_a_technologie_sloucenin_fosforu.pdf
- [28] **S. Wagh, S. Jeong:** *Chemically Bonded phosphate ceramics III: Reduction mechanism and its application to iron phosphate ceramics*, Amer.Ceram.Soc.

- [29] **Wagh A.S., Jeong S., Singh D., Strain R., No H., Wescott J.:** *Stabilization of contaminated soil and wastewater with chemically bonded phosphate ceramics*, [online], in Proc. Waste Management Ann. Mtg., Tucson, AZ [09-09-28]
- Dostupné na:
- <http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/459875-zpq50Q/webviewable/459875.pdf>
- [30] **Singh D., Wagh A.:** *A novel low-temperature ceramic binder for fabricating value-added products from ordinary wastes and stabilizing hazardous and radioactive wastes*, Mat. Tech. 12. 5/6, 143-157
- [31] **Donahue P.K., Aro M. D.:** *Durable phosphate-bonded natural fiber composite products*, University of Minnesota Duluth Natural Resources Research Institute, 5013 Miller Trunk Highway, Duluth, MN 55811, USA
- [32] *Struska*. [online] [cit. 10-02-20]
- Dostupné na:
- <http://www.ptas.cz/vedlejsi-energeticke-produkty/struska/>
- [33] **Chuanhua Li, Yunfeng Xu, Zhe Qin:** *Improvement of ground granulated blast furnace slag on stabilization/solidification of simulated mercury-doped wastes in chemically bonded phosphate ceramics*, Journal of Hazardous Materials 157 (2008) 146–153
- [34] **Duxson P., Provis J.:** *Low CO₂ Concrete: are we making any progress*, November 2008.

- [35] **Means, J.L., Smith, L.A., Nehring, K.W., Brauning, S.E., Gavaskar, A.R., Sass, B.M., Wiles, C.C., Mashni, C.I.:** *The Application of Solidification/Stabilization to Waste Materials*, Lewis Publishers Boca Raton, 1995
- [36] **Randall P., Chattopadhyay S.:** *Advances in encapsulation technologies for the management of Mercury-contaminated hazardous wastes*, National Risk Management Research Laboratory, Environmental Restoration Department
- [37] **Kafka Z., Punčochářová J.:** *Využití procesu solidifikace/stabilizace při zneškodňování nebezpečných složek v průmyslových odpadech* [online] , VŠCHT, 2000 [cit.10-04-20]
Dostupné na:
http://www.umad.de/infos/iuappa/pdf/B_17.pdf
- [38] **Wagh, A., Jeong, S., and Singh, D.:** *Mercury stabilization in chemically bonded phosphate ceramics*, Ceramic Transactions, 87, 63-73.
- [39] **Wagh A.S., Maloney M.D. a kol.:** *Investigations in ceramicrete stabilization of hanford tank wastes*, Argonne national laboratory, 2003
- [40] **Wagh A.S., Singh D.:** *Ceramicrete stabilization of low-level mixed Wales-a complete story*, Argonne national laboratory, 1997
- [41] **U.S. Department of Energy:** *Stabilization using phosphate bonded ceramics* [online] , Argonne national laboratory, 1999 [cit. 10-04-12]
Dostupné na:
<http://www.p2pays.org/ref/13/12699.pdf>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

MŽP	ministerstvo životního prostředí
TCLP	kyselý vyluhovací test
XRF	rentgenová fluorescenční analýza
Borax	tetraboritan sodný
S/S	stabilizace/solidifikace
UTS	Universal treatment standards
CBCs	kyselino-zásadité cementy
EPA	Environmental Protection Agency
ČSN EN ISO	česká technická norma, která zavádí do soustavy českých norem evropskou normu identickou s mezinárodní normou ISO

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Ternární diagram závislosti doby tuhnutí na složení reakční směsi (vysokopeční struska, NaH_2PO_4 a voda) s příměsí 15% boraxu.</i>	34
<i>Obr. 2. Ternární diagram závislosti doby tuhnutí na složení reakční směsi (vysokopeční struska, NaH_2PO_4 a voda) obsahující 5% boraxu.</i>	35
<i>Obr. 3. Ternární diagram závislosti doby tuhnutí na složení reakční směsi (vysokopeční struska, NaH_2PO_4 a voda) obsahující 10% boraxu.</i>	36
<i>Obr. 4. Ternární diagram závislosti doby tuhnutí na složení reakční směsi (vysokopeční struska, KH_2PO_4 a voda) obsahující 15% boraxu.</i>	37
<i>Obr. 5. Porovnání množství zinku vyluhovaného ve vodném výluhu v matricích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4.</i>	40
<i>Obr. 6. Porovnání množství chrómu vyluhovaného ve vodném výluhu v matricích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4.</i>	41
<i>Obr. 7. Porovnání množství olova vyluhovaného ve vodném výluhu v matricích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4.</i>	41
<i>Obr. 8. Porovnání množství zinku vyluhovaného v kyselém výluhu v matricích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4.</i>	43
<i>Obr. 9. Porovnání množství chrómu vyluhovaného v kyselém výluhu v matricích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4.</i>	44
<i>Obr. 10. Porovnání množství olova vyluhovaného v kyselém výluhu v matricích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4.</i>	45
<i>Obr. 11. Porovnání množství zinku vyluhovaného v alkalickém výluhu v matricích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4.</i>	46
<i>Obr. 12. Porovnání množství chrómu vyluhovaného v alkalickém výluhu v matricích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4.</i>	47
<i>Obr. 13. Porovnání množství olova vyluhovaného v alkalickém výluhu v matricích AS-Ceramicrete vyrobeného z NaH_2PO_4 a KH_2PO_4.</i>	48
<i>Obr. 14. Porovnání jednotlivých prvků vyluhovaných z výluhu samotné matrice AS-Ceramicrete vyrobené z NaH_2PO_4.</i>	49
<i>Obr. 15. Porovnání jednotlivých prvků vyluhovaných z výluhu samotné matrice AS-Ceramicrete vyrobené z KH_2PO_4.</i>	49

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Odpady, které jsou využívány jako plniva při výrobě Ceramicrete.</i>	19
<i>Tab. 2. Množství kontaminantů při TLCP ve vyluhovacích testech stabilizovaného nebezpečného odpadu v Ceramicrete.</i>	22
<i>Tab. 3. Chemické složení vysokopecní strusky (% hm.).</i>	25
<i>Tab. 4. Chemické složení teplárenské strusky (% hm.).</i>	25
<i>Tab. 5. Obsah rizikových prvků ve vyluzích nestabilizované strusky z rafinace olova.</i>	26
<i>Tab. 6. Obsah rizikových prvků ve vyluzích nestabilizovaného odpadu z likvidace vyřazené munice.</i>	26
<i>Tab. 7. Obsah rizikových prvků ve vyluzích nestabilizovaného popílku z kotle ostravské spalovny.</i>	27
<i>Tab. 8. Obsah vybraných prvků v popílku z kotle spalovny průmyslového odpadu (% hm.).</i>	27
<i>Tab. 9. Obsah rizikových prvků ve vyluzích nestabilizovaného popílku z elektrofiltru ostravské spalovny.</i>	28
<i>Tab. 10. Obsah vybraných prvků v popílku z elektrofiltru ve spalovně průmyslového odpadu (% hm.).</i>	28
<i>Tab. 11. Chemické složení teplárenské strusky (% hm.).</i>	28
<i>Tab. 12. Obsah rizikových prvků ve vyluzích nestabilizovaného teplárenského popílku ze zlínské spalovny.</i>	29
<i>Tab. 13. Navážky surovin pro přípravu Ceramicrete.</i>	30
<i>Tab. 14. Navážky surovin pro přípravu AS-Ceramicrete, vytvořené dle metodiky plánovaného experimentu.</i>	31
<i>Tab. 15. Složení reakčních směsí AS-Ceramicrete použitého pro S/S odpadu.</i>	32
<i>Tab. 16 Množství odpadu a matrice použité k stabilizaci/solidifikaci.</i>	33
<i>Tab. 17. Složení reakčních směsí AS-Ceramicrete z KH_2PO_4.</i>	38
<i>Tab. 18. Obsah kovů ve vodném výluhu odpadní strusky s obsahem olova stabilizovaném a solidifikovaném v matrici AS-Ceramicrete z NaH_2PO_4.</i>	39
<i>Tab. 19. Obsah kovů ve vodném výluhu odpadní strusky s obsahem olova stabilizovaném a solidifikovaném v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4.</i>	39
<i>Tab. 20. Obsah kovů v kyselém výluhu odpadní strusky s obsahem olova S/S v matrici AS-Ceramicrete z NaH_2PO_4.</i>	42

Tab. 21. Obsah kovů v kyselém výluhu odpadní strusky s obsahem olova S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4	42
Tab. 22. Obsah kovů v alkalickém výluhu odpadní strusky s obsahem olova S/S v matrici AS-Ceramicrete z NaH_2PO_4	45
Tab. 23. Obsah kovů v alkalickém výluhu odpadní strusky s obsahem olova S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4	46
Tab. 24. Pevnost jednotlivých stabilizátů odpadu s obsahem olova	48
Tab. 25. Obsah kovů ve vodném výluhu odpadu popílku z kotle spalovny S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4	50
Tab. 26. Obsah kovů v kyselém výluhu odpadu popílku z kotle spalovny S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4	51
Tab. 27. Obsah kovů v alkalickém výluhu odpadu popílku z kotle spalovny S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4	51
Tab. 28. Pevnost jednotlivých stabilizátů odpadu popílku z kotle spalovny	52
Tab. 29. Obsah kovů ve vodném výluhu odpadu popílku z elektrofiltru spalovny S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4	53
Tab. 30. Obsah kovů v kyselém výluhu odpadu popílku z elektrofiltru spalovny S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4	53
Tab. 31. Obsah kovů v alkalickém výluhu odpadu popílku z elektrofiltru spalovny S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4	54
Tab. 32. Pevnost jednotlivých stabilizátů odpadu popílku z elektrofiltru spalovny	54
Tab. 33. Obsah kovů ve vodném výluhu odpadu z likvidace vyřazené munice S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4	55
Tab. 34. Obsah kovů v kyselém výluhu odpadu z likvidace vyřazené munice S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4	56
Tab. 35. Obsah kovů v alkalickém výluhu odpadu z likvidace vyřazené munice S/S v matrici AS-Ceramicrete z KH_2PO_4	56
Tab. 36. Pevnost jednotlivých stabilizátů odpadu popílku z elektrofiltru spalovny	57
Tab. 37. Obsah kovů ve vodném výluhu odpadu popílku z teplárny Zlín S/S v matrici AS-Ceramicrete z roztoku KH_2PO_4	57
Tab. 38. Obsah kovů v kyselém výluhu odpadu popílku z teplárny Zlín S/S v matrici AS-Ceramicrete z roztoku KH_2PO_4	58

<i>Tab. 39. Obsah kovů v alkalickém výluhu odpadu popílku z teplárny Zlín S/S v matrici AS-Ceramicrete z roztoku KH_2PO_4</i>	<i>58</i>
<i>Tab. 40. Pevnost jednotlivých stabilizátů odpadu popílku z teplárny Zlín + roztoky dihydrogenfosforečnanu draselného.</i>	<i>59</i>

EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

Sigla (místo uložení diplomové práce)	Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
Název diplomové práce	Stabilizace/solidifikace odpadu pomocí AS-Ceramicrete
Autor diplomové práce	Bc. Simona Svobodová
Vedoucí diplomové práce	Ing. Roman Slavík, Ph.D.
Vysoká škola	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Adresa vysoké školy	Nám. T.G.Masaryka 5555, 760 01 Zlín
Fakulta (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Technologická, T.G.Masaryka 275, 762 72 Zlín
Katedra (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
Rok obhájení DP	2010
Počet stran	71
Počet svazků	3
Vybavení (obrázky, tabulky...)	15 obrázků, 40 tabulek
Klíčová slova	Ceramicrete, hlinitokřemičitany, Stabilizace/solidifikace odpadu, komplexní vyluhovací test