

# **Stabilizace/solidifikace kyselého odpadu s obsahem aminů**

Bc. Martin Tomašík

---

Diplomová Práce  
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí  
akademický rok: 2011/2012

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin TOMAŠTÍK**  
Osobní číslo: **T100002**  
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **Stabilizace/solidifikace kyselého odpadu s obsahem aminů**

*Zásady pro vypracování:*

- 1. Vypracujte literární rešerši o zneškodňování odpadů s vysokým obsahem amonných soli nebo organických aminů.**
- 2. Vyberte vhodné analytické metody pro hodnocení daného odpadu a účinnosti jeho stabilizace/solidifikace.**
- 3. Proveďte experimentální laboratorní studii stabilizace/solidifikace dodaného vzorku odpadu.**
- 4. Výsledky kriticky zhodnoťte a přehledně písemně zpracujte.**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**Odborné časopisy dostupné v databázích knihovny UTB ve Zlíně.**

Vedoucí diplomové práce:

**doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph.D.**

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

**13. února 2012**

Termín odevzdání diplomové práce:

**4. května 2012**

# 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 <sup>1)</sup>;
- 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 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> 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 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užit 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 2. května 2012

.....

---

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> 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).

<sup>3)</sup> 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**

Diplomová práce se zabývá stabilizací/solidifikací odpadu kyselého charakteru s vysokým obsahem organických aminů. Byl zkoumán nejvhodnější postup úpravy odpadu, která by vedla k zamezení uvolňování zápachu spojeného s těkáním aminů. Bylo odzkoušeno mnoho různých postupů jako oxidace, přes sorpci, tvorbu komplexů, reakci s chlorovanými uhlovodíky, formaldehydem, využití iontoměniče či mikrobiálního rozkladu odpadu směsnou kulturou mikroorganismů aktivovaného kalu. Jako nejlepší se jeví postup s využitím aktivovaného kalu.

Klíčová slova:

Stabilizace, solidifikace, amin, těkání, zápach, destilace, vyluhování.

## **ABSTRACT**

The thesis deals with stabilization/solidification of acidic waste with high level of organic amines. The best process of waste modification was examined to prevent the volatilization of amines and odour generating. The many types of process was studied, including oxidation, sorption, complexes formation, reaction with chlorinated hydrocarbons, formaldehyde, ion exchanger utilization or microbial decomposition of waste by mixed microbial culture of activated sludge. The best approach seems to be using the activated sludge.

Keywords:

Stabilization, solidification, amines, volatilization, odour, distillation, leaching

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Vratislavu Bednaříkovi, Ph.D. za odborné vedení a konzultace poskytnuté v průběhu celé práce a panu Ing. Pavlu Vackovi za poskytnutí vzorků odpadu a za konzultace ohledně proveditelnosti navržených postupů v praxi. Dále děkuji všem pracovníkům Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí za vstřícnou pomoc a cenné rady při řešení mé diplomové práce.

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

Ve Zlíně dne 2. 5. 2012

.....  
Podpis studenta

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADŮ</b> .....	<b>12</b>
1.1 ZÁKLADNÍ METODY STABILIZACE/SOLIDIFIKACE.....	14
1.1.1 Cementace .....	14
1.1.2 Bitumenace.....	15
1.1.3 Vitifikace .....	16
1.2 POJIVA POUŽÍVANÁ PŘI STABILIZACI/SOLIDIFIKACI .....	16
1.2.1 Anorganická pojiva .....	17
1.2.2 Organická pojiva .....	18
1.3 ADITIVA .....	18
1.3.1 Sorbenty .....	19
1.3.2 Průmyslové odpadní produkty .....	19
1.4 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ STABILIZACI/SOLIDIFIKACI .....	20
1.5 POSOUZENÍ ÚČINNOSTI STABILIZACE/SOLIDIFIKACE.....	20
1.5.1 Fyzikální metody.....	21
1.5.2 Chemické metody.....	21
1.5.3 Ostatní metody .....	21
1.6 VÝHODY A NEVÝHODY STABILIZACE/SOLIDIFIKACE.....	22
<b>2 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADU S VYSOKÝM OBSAHEM ORGANICKÝCH AMINŮ</b> .....	<b>23</b>
2.1 URČENÍ FORMY PŘÍTOMNÝCH AMINŮ .....	23
2.1.1 Reakce vedoucí k rozlišení charakteru aminů.....	24
2.2 NAVRŽENÉ MOŽNOSTI ŘEŠENÍ STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADU S VYSOKÝM OBSAHEM AMONNÝCH SOLÍ NEBO ORGANICKÝCH AMINŮ .....	24
2.3 PŘÍKLADY ODSTRAŇOVÁNÍ AMINŮ .....	26
2.3.1 Odstranění amoniaku a aminů z odpadních plynů .....	26
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>28</b>
<b>3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>29</b>
3.1 POUŽITÉ PŘÍSTROJE .....	29
3.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	30
3.3 POUŽITÉ METODY .....	31
3.3.1 Konduktometrická titrace odpadu .....	31
3.3.2 Standardizace odměrného roztoku NaOH.....	32
3.3.3 Stanovení hodnoty chemické spotřeby kyslíku u odpadu .....	32
3.3.4 Stanovení sušiny popílku .....	33
3.3.5 Stanovení ztráty žíháním popílku.....	34
3.3.6 XRF analýza popílku.....	35
3.3.7 Vyluhovací test.....	35
3.3.8 Stanovení vybraných prvků ve výluhu metodou AAS.....	35
3.3.9 Stanovení rozpuštěných látek ve výluhu z popílku.....	36
3.3.10 Stanovení hodnoty pH.....	36
3.3.11 Destilační test .....	36



3.3.12	Konduktometrická titrace destilátu .....	37
3.3.13	Úprava odpadu před solidifikací .....	38
3.3.14	Stabilizace/solidifikace odpadu do popílku .....	43
3.3.15	Analýza výluhu ze solidifikátu.....	43
3.3.16	Stanovení koncentrace dusitanů ve výluhu absorpční spektroskopií .....	44
3.3.17	Stanovení koncentrace aminů ve výluhu.....	45
3.3.18	Testování mikrobiologické rozložitelnosti odpadu .....	45
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>48</b>
4.1	ANALÝZA ODPADU A POPÍLKU .....	48
4.1.1	Kapalný odpad .....	48
4.1.2	Popílek.....	49
4.2	ÚPRAVY ODPADU PŘED SOLIDIFIKACÍ.....	50
4.2.1	Oxidace aminů kyselinou dusitou .....	50
4.2.2	Tvorba kyseliny dusité přímo v reakční směsi.....	52
4.2.3	Oxidace kyselinou dusičnou .....	52
4.2.4	Přídavek formaldehydu .....	53
4.2.5	Přídavek dalších oxidačních činidel.....	54
4.2.6	Přídavek sorbentů.....	55
4.2.7	Sorpce na piliny.....	56
4.2.8	Tvorba komplexů .....	58
4.2.9	Reakce odpadu s chlorovanými uhlovodíky .....	59
4.2.10	Využití iontoměničů.....	59
4.3	STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADU .....	61
4.3.1	Výsledky vyluhovacích testů po 7 dnech tuhnutí .....	61
4.3.2	Výsledky vyluhovacích testů po 28 dnech tuhnutí .....	62
4.4	TESTOVÁNÍ MIKROBIOLOGICKÉ ROZLOŽITELNOSTI ODPADU .....	63
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>67</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>68</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>70</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>71</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>72</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>73</b>

## ÚVOD

Průmyslová výroba nevyhnutelně vede k produkci odpadů, které je nutno v zájmu zachování přijatelného stavu životního prostředí vhodným způsobem upravovat. Odpady, které není v současných technologicko – ekonomických podmínkách možno recyklovat či využít, ať už k získání surovin nebo alespoň energie v odpadu uložené, jsou zpravidla odstraňovány ukládáním na skládky, jakožto poslední volbou odpadového hospodářství. Odpady ukládané na skládku ovšem musí splňovat předepsaná kritéria dané skládky, aby samotná skládka nepředstavovala nebezpečí pro životní prostředí a zdraví obyvatel v jejím okolí. Proto existují ve většině civilizovaných zemí závazné právní předpisy, které specifikují jak požadavky na konstrukci a technické zabezpečení skládek odpadů, tak i vlastnosti odpadů, které lze na jednotlivé typy skládek ukládat. V České Republice jsou v současné době těmito právními předpisy zákon 185/2001 Sb. („Zákon o odpadech“) ve znění pozdějších předpisů a na něj navazující prováděcí předpisy, především vyhláška 383/2001 („Vyhláška o podrobnostech nakládání s odpady“) ve znění pozdějších předpisů.

Některé odpady není možné dle zmíněných právních předpisů ukládat na skládky bez předchozí úpravy vlastností odpadu, pro jiné odpady může být provedení takové úpravy výhodné ať už například z důvodu zlepšení manipulace s odpadem nebo z důvodů ekonomických. Technologie, které se využívají k úpravě fyzikálně-chemických vlastností odpadů, jsou obecně označovány jako stabilizace/solidifikace odpadů, dále jen S/S.

Odpad, který je předmětem zájmu této diplomové práce, je kyselá vodní suspenze odpadající při čištění kontaminovaného vzduchu z výroby spalovacích motorů. S/S tohoto odpadu běžnými postupy, například cementací, vede k uvolňování nepříjemného zápachu z upraveného odpadu, což je pravděpodobně způsobeno přítomností organických aminů v odpadu, které při zneutralizování kyseliny obsažené v odpadu přecházejí do plynného skupenství. Tento jev je ale nepřijatelný, neboť platné právní předpisy neumožňují ukládat na skládky, mimo jiné, odpady značně zapáchající. Cílem této práce je pro zmíněný odpad najít vhodný postup S/S, při kterém nebude docházet k uvolňování zapáchajících těkavých sloučenin z upraveného odpadu. Důležitým kritériem při vývoji vhodného postupu S/S pochopitelně bude ekonomické hledisko, aby bylo možno navržený postup snadno realizovat v technickém měřítku v praxi.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADŮ

Pro skládkování odpadů, které je posledním krokem v hierarchii nakládání s odpady, je hlavním parametrem při určování charakteru odpadu zejména jeho nebezpečnost. Nebezpečné vlastnosti odpadů jsou uvedeny v zákoně 185/2001 Sb. ve znění pozdějších platných předpisů (dále jen zákon o odpadech). Podle toho, zda odpad má nebo nemá nebezpečné vlastnosti, se tento zařazuje do patřičné kategorie. Zařazení do kategorie pak určuje samotné ukládání na skládky. Podle třídy nebezpečnosti odpadu se totiž rozhodne, na jakou skládku odpad patří a kolik se za uložení odpadu bude platit. Tyto poplatky se velmi liší podle toho, jestli odpad má nebo nemá nebezpečné vlastnosti. Poplatek za uložení na skládku je dán zákonem o odpadech. V případě nebezpečných odpadů se poplatek skládá ze dvou částí. První částí je základní poplatek za ukládání odpadů, druhou pak rizikový poplatek za ukládání nebezpečných odpadů. Aktuální výše poplatků podle zákona o odpadech činí 1700 Kč/t jako základní poplatek za ukládání odpadů a 4500 Kč/t jako rizikový příplatek za ukládání nebezpečných odpadů. V případě komunálního a ostatního odpadu se platí jen základní poplatek za ukládání odpadů, který činí 500 Kč/t. Částka se navíc ještě navýší o sumu, kterou si určí provozovatel skládky na její provoz. Je tedy patrné, že je velmi výhodné upravit nebezpečný odpad tak, aby se dal následně ukládat jako odpad ostatní a u některých odpadů je tato úprava navíc přímo vyžadována. Úpravu odpadů může provádět přímo původce odpadů, existují ale i firmy, které se přímo těmito úpravami zabývají. Za cenu uložení odpadu na skládku od původců převezmou nebezpečné odpady a upraví je tak, aby bylo možné jejich uložení jako ostatního odpadu.

Cílem odpadového hospodářství je samozřejmě upřednostňovat jiné způsoby využití odpadů a na skládky ukládat již jen ty odpady, které nelze využít jinak. Úplné ukončení skládkování odpadů ale zřejmě nikdy nenastane, protože některé odpady jiným způsobem odstranit nelze, nebo by toto odstranění bylo velice nákladné.

Některé odpady ukládané na skládky však vykazují toxické, karcinogenní nebo jiné nebezpečné účinky, popřípadě obsahují určité kontaminanty, kvůli kterým odpad skládkovat nelze. Takové odpady se pak před vlastním uložení na skládku upravují, aby se v odpadu přítomné škodliviny nešířily dál do životního prostředí a byly od něj určitým způsobem izolovány. K této úpravě lze využít technologie S/S, což jsou operace zajišťující stabilnější fyzikální a chemické vlastnosti upraveného odpadu než odpadu neupraveného. (1)

- **Stabilizace**

Stabilizace odpadu zahrnuje takové technologie, které chemicky přeměňují nebezpečné vlastnosti odpadu na méně nebezpečné. Toto se provádí přeměnou kontaminantu na méně rozpustnou, méně mobilní nebo méně toxickou formu. Při této operaci tedy dochází zejména k úpravě chemických vlastností daného odpadu, při níž se můžou, ale nemusí, měnit jeho fyzikální vlastnosti. (2)

V průběhu stabilizace tedy může docházet k přeměně odpadu na nerozpustný produkt, což je prováděno chemickými procesy, případně lze odpad zachytit na vhodný sorbent, čímž se docílí jeho imobilizace. (3)

- **Solidifikace**

Solidifikace zahrnuje technologie vedoucí k přeměně sypkého nebo kapalného materiálu na pevnou matici, čímž se usnadňuje následná manipulace s tímto odpadem. Během solidifikace ale nemusí nutně docházet k chemické interakci mezi kontaminanty a aditivami použitými k solidifikaci. Produktem solidifikace je monolitický blok, zrnitý nebo jiný pevný materiál. Podle způsobu imobilizace odpadu se stabilizace dále dělí na fixaci a enkapsulaci. (2; 3)

- **Fixace**

Typ solidifikace, v jejímž průběhu dochází k interakci částic odpadu se solidifikačním médiem. Tato interakce může mít charakter chemické reakce, případně může docházet k tvorbě směsi. Příkladem tvorby směsi je například fixace do bitumenu, k chemické reakci dochází v průběhu vitrifikace. (3)

- **Enkapsulace**

Typ solidifikace, ke které dochází tehdy, pokud složky odpadu se solidifikačním médiem nejsou schopny tvořit sloučeniny. Dojde k tvorbě částic odpadů, které solidifikačním médiem obalí, čímž dojde k izolaci odpadu od životního prostředí. Podle velikosti částic, které v jejím průběhu vznikají se enkapsulace dále dělí na mikroenkapsulace, při kterých vznikají částice menší než 2 mm a makroenkapsulace, kdy vznikají částice větších velikostí než 2 mm. (2; 3)

Pomocí těchto technologií se tedy dosáhne zneškodnění velkého rozsahu tzv. koncových odpadů, které nelze jinak využít. Jde zejména o nebezpečné odpady a to jak pevné, tak kapalné. (4)

Metody S/S byly vyvinuty zejména pro snížení pohyblivosti, rozpustnosti, toxicity, ekotoxicity a dalších nebezpečných vlastností, dále pro zlepšení manipulace s takto upraveným odpadem, zlepšení jeho fyzikálních vlastností a v neposlední řadě zmenšení povrchu solidifikátu. Zmenšení povrchu je výhodné zejména vzhledem k vyluhovatelnosti odpadu, která je závislá mimo jiné i na kontaktní ploše. Zároveň pak u některých typů solidifikace, například vitrifikace, dochází k menšímu objemovému zatížení skládky z důvodu snížení objemu odpadu. Praktické provedení S/S není příliš náročné na vybavení, je ale složité z důvodu nutnosti znalosti chemie odpadu, výběru správného pojiva, případně dalších aditiv. Stabilizace lze provádět pro odpady jak organického, tak anorganického charakteru, obsažené kontaminanty mohou mít také organickou nebo anorganickou podstatu, lze zpracovat i radionuklidy. Jedinou výjimkou, kdy nejde použít technologie S/S jsou těkavé organické sloučeniny, při jejichž solidifikaci by mícháním a hnětením docházelo k jejich uvolnění do pracovního prostředí. (5)

Dalším limitujícím faktorem S/S je obsah organických látek v odpadu, většina těchto látek se totiž v průběhu S/S nezachytí. K takovým odpadům je nutno přidat další látky zvyšující účinnost S/S, tzv. aditiva. Může jít například o povrchově aktivní aditiva, které mají v molekule polární i nepolární část, či různé sorbenty. (3)

## 1.1 Základní metody stabilizace/solidifikace

Solidifikaci lze provádět do několika druhů pojiv, které mohou být organického i anorganického charakteru. Podle druhu použitého pojiva jsou jednotlivé typy S/S následně pojmenovány. Jde o:

- Cementace
- Bitumenace
- Vitrifikace (4)

### 1.1.1 Cementace

Při cementaci se jako solidifikační médium používá cement, popřípadě popílek, který se s odpadem mísí ve vhodném poměru. Lze použít několik druhů cementů, nejčastějšího použití dosáhl portlandský cement převážně vyšších pevnostních tříd a dále cementy struskoportlandské, struskové a rychlovazné. Výhodou struskových a struskoportlandských cementů jsou jejich vysoké sorpční vlastnosti. Cementace probíhá i za normální teploty, odpadá tedy nutnost zahřívání směsi. Lze k ní použít běžné míchací zařízení a je výhodná

i cenově. Další výhodou cementace je fakt, že cement není ovlivňován oxidačními činidly. Mezi nevýhody cementace ovšem patří poměrně vysoký objem výsledného solidifikátu, kdy v některých případech dojde až ke zdvojnásobení původního objemu odpadu. Tento fakt je velmi nevýhodný vzhledem k omezenému objemu skládky. Další nevýhodou cementace je skutečnost, že nejde zpracovat odpad s obsahem amfoterních kovů. Z důvodu zásaditého charakteru cementu, který je dán obsahem oxidu vápenatého, se tyto kovy při vyšších hodnotách pH snadněji uvolňují. Další problém je i s pevností betonového bloku. Ten totiž poměrně snadno podléhá rozkladu v kyselém prostředí. Toto je podstatný problém, přihlédneme-li k tomu, že v tělese skládky je tento blok v přítomnosti organických kyselin vznikajících při rozkladu odpadu a je nutno brát na zřetel i přítomnost kyselých dešťů. (3; 4; 6)

V praxi se cementace provádí tak, že se ve vhodném poměru smíchá odpadní materiál s cementem a vzniklá betonová kaše se nechá ztvrdnout. V případě některých odpadů může být solidifikát po certifikaci ministerstvem životního prostředí využit například ve stavebnictví a to na výrobu tvárnic či tvarovek. Toto je ale možné jen u malého množství odpadů s přesně vymezenou kontaminací. (3; 4)

### 1.1.2 Bitumenace

Při bitumenaci se zpracováváný odpad mísí s asfaltovými pojivy ve vhodném poměru. (4)

Asfalt se, vzhledem k jeho vlastnostem, jeví jako ideální pojivo – je vysoce hydrofobní, chemicky a biologicky extrémně stabilní a jeho produkce je vysoká. Pracuje se s taveninou bitumenu, do které se postupně přidává vysušený odpadní materiál. Po důkladném promíchání se směs nechá vychladnout a získá se tak pevná matrice. (3; 7)

Tato metoda má ale samozřejmě i své nevýhody, mezi které například patří, že asfaltové pojivo musí být tekuté, čehož se dosahuje zvýšenou teplotou – zahřátím směsi. Při zahřívání se ale spotřebovává značné množství energie, dochází ke zvýšení rizika požáru a může při něm docházet k uvolňování méně stabilních složek nebo vzniku nebezpečných produktů. Navíc, v případě kapalného odpadu, musí současně docházet ještě k jeho odvodnění v odparce. Hlavní nevýhodou oproti cementaci je ovšem její cena. (3; 4)

Na druhou stranu ale oproti cementaci vznikají kvalitnější produkty, ať už co se týče výsledného objemu nebo vyluhovatelnosti solidifikátu. Bitumenový solidifikát lze navíc využít například při výrobě směsí pro silniční podklady či izolačních vrstev. (4)

Novějším typem bitumenace je použití tzv. asfaltových emulzí, kdy se připraví emulze vhodného množství asfaltu ve vodě. Využití této technologie má oproti klasické bitumenaci velkou výhodu v tom, že odpadá potřeba zahřívání bitumenu, čímž se výrazně sníží nároky na energii, což vede i ke snížení nákladů. Samotná bitumenace je ale složitější z důvodu nutnosti použití speciální asfaltové emulze, emulgátoru a nutnosti zohlednění povrchových vlastností emulzí. Tyto emulze totiž mohou být kationaktivní a anionaktivní, což následně ovlivňuje jejich použitelnost v praxi. V neposlední řadě je nutno zohlednit uvolňování vody z emulze. Samotným principem využití asfaltových emulzí je enkapsulace odpadu do asfaltového nosiče. Asfaltová emulze se k odpadu může přidávat buď najednou, nebo ve více krocích. (6; 7)

Jako možná výhoda se jeví, že odpad je v bitumenu vlastně zakonzervován a v případě nalezení technologie zpracování tohoto odpadu by bylo možné tento odpad z bitumenu získat zpátky prostým spálením asfaltu. (8)

### 1.1.3 Vitřifikace

Při vitřifikaci dochází k zeskelnatění odpadů tavením při vysokých teplotách, jednotlivé atomy se pak stanou součástí chemické struktury vitřifikovaného materiálu. Vitřifikace se používá zejména pro úpravu toxických odpadů ze spaloven nebezpečného odpadu. Lze ji použít také pro odstranění prachů z filtračních zařízení. Látky, které za vysoké teploty slinou ve sklo, jsou velmi často přítomny již v samotném odpadu. Přesto se, pro zajištění kvalitní matrice, přidávají skleněné střepy z nevratného skla. Výhodou je, že sklo je vysoce odolné proti vyluhování ve vodě. Proto lze vitřifikaci zpracovat i vysoké koncentrace škodlivých látek bez rizika vyluhování. Další výhodou je značné snížení objemu solidifikátu. Solidifikát pak lze použít ve stavebnictví (výroba střešní krytiny, obkladaček), nebo jej lze přidávat do bitumenových nebo cementových směsí, které jsou poté využívány například při stavbě silnic jako podkladová vrstva. (4)

## 1.2 Pojiva používaná při stabilizaci/solidifikaci

K S/S lze použít jak pojiva anorganická, tak organická, případně lze použít i kombinaci těchto pojiv. Jiné druhy pojiv než cement, sklo a bitumen se prozatím v praxi nevyužívají. Nicméně v odborné literatuře se objevují stále nová pojiva, jejichž použití je ovšem prozatím ve stádiu výzkumu. (4)



### 1.2.1 Anorganická pojiva

Anorganická pojiva se podle charakteru a prostředí, ve kterém tuhnou, dělí na hydraulická, nehydraulická a puzzolánová, dále je možné sem zařadit ještě geopolymery a tzv. Sorelovy cementy.

- Hydraulická pojiva

Hydraulická pojiva jsou ta, která po smíchání s vodou následně samovolně tuhnou. Samotné tuhnutí pak probíhá na vzduchu i pod vodou. Voda může být přítomná buď již v odpadu, nebo ji lze přidávat. Pevnost a porozita vzniklého stabilizátu je pak ovlivněna zejména poměrným zastoupením vody a cementu. (4; 9)

Používané typy cementů, včetně výhod a nevýhod jejich využití jsou popsány v kapitole 1.1.1.

- Nehydraulická pojiva

Mezi nehydraulická pojiva patří bílé vápno nebo vápenný hydrát. Po smíchání s odpadem vznikne tuhá hmota obsahující hydroxid vápenatý, který je pak působením oxidu uhličitého převeden na nerozpustný uhličitán. Tento typ pojiv proto tuhne pouze na vzduchu. Po smíchání odpadu se solidifikačním činidlem se takto vzniklý solidifikát rozprostře na plochu a působením vzduchu se nechá ztuhnout. Díky tomu lze produkt solidifikace využít například na skládkách k překryvu tělesa skládky, kde reakcí s oxidem uhličitým přítomným ve vzduchu postupně ztuhne. Vápno lze navíc, vzhledem k jeho zásaditému charakteru, s výhodou využít ke stabilizaci kyselých odpadů čímž dojde zároveň i k jejich neutralizaci. (4; 9)

- Puzzolánová pojiva

Tyto pojiva patří mezi sypké látky s vysokým obsahem sklotvorného materiálu, název je odvozen od vulkanického materiálu puzzuolu. Jako puzzolánová pojiva se využívají hlavně popílky pocházející zejména ze spalování práškového uhlí nebo nebezpečných odpadů. Samovolně téměř netvrdnou, ale po přidavku vhodných aditiv (cement, sádra) mohou tvořit hydrokřemičitany a hydrohlinitokřemičitany. Přírodní puzzolánová pojiva jsou vulkanického původu. (4)

Na podobném principu jako puzzolánová pojiva fungují i tzv. geopolymery (aktivovaný cement). Od puzzolánových pojiv se liší jen aktivací procesu tvorby křemičitanů. Zatímco u puzzolánových pojiv je aktivátorem cement nebo sádra, v případě geopolymery

je jím nějaká zásaditá látka, nejčastěji hydroxid sodný. Jde o anorganický polymerní materiál připravený polykondenzací hlinitokřemičitanových materiálů. Tato reakce probíhá v zásaditém prostředí a to za normální teploty a tlaku. Geopolymery lze vyrábět z kaolinu nebo dalších nerostů ale také z popílku z elektráren či spaloven. Geopolymerní materiály se vyznačují vysokou pevností, odolností vůči kyselinám, bakteriím či ohni. Využití geopolimerů při S/S je, z hlediska vlastností výsledných solidifikátů, výhodnější než využití metod cementace nebo vitrifikace. Tato technologie je ale v porovnání s cementací či vitrifikací mnohem nákladnější. V S/S technologiích jsou geopolymery využívány zejména pro S/S radioaktivního odpadu nebo odpadů s obsahem těžkých kovů. (10)

Dalším používaným typem pojiva je tzv. Sorelův cement. Jde o pojivo vznikající chemickou reakcí oxidu manganatého s koncentrovaným roztokem chloridu manganatého. Vytvrzování těchto cementů je uskutečňováno reakcí, na jejímž základě vzniká krystalická struktura materiálu. Tyto cementy pak, například oproti portlandským cementům, mají několik výhod: není třeba přidávat vodu, mají vysokou odolnost vůči ohni, nízkou tepelnou vodivost a vysokou odolnost proti chemikáliím a otěru. U těchto cementů lze použít i širokou škálu plniv, v případě S/S odpadu. (11)

### 1.2.2 Organická pojiva

Mezi organická pojiva patří zejména bitumen, polyetylen, polyester, polybutadien, epoxidy a některé termoplasty. Ve většině případů, kromě použití epoxidových pryskyřic, jde o roztavení polymeru a následné vmíchání odpadu do taveniny. Po ochlazení tavenina ztuhne, čímž dojde k uzavření odpadu uvnitř polymerní matrice. (4)

V případě epoxidových pryskyřic je princip jiný, nedochází k vmíchání odpadu do taveniny, ale k jeho zalití monomery, které spolu reagují. Poté se celá směs promíchá. Při vytvrzování se vytvoří trojrozměrná struktura, do které jsou složky odpadu uzavřeny. Epoxidové pryskyřice se, stejně jako ostatní polymery, využívají hlavně z důvodu jejich velmi vysoké odolnosti vůči chemikáliím. (12)

### 1.3 Aditiva

Pro dosažení lepších vlastností produkovaných solidifikátů lze ještě k solidifikovanému materiálu přidávat různá aditiva. Ty mohou s polutanty přítomnými v odpadu buď přímo reagovat, nebo podpořit jejich vazbu do stabilizátu. (9)

Důvodem použití těchto látek je zejména dosažení nižší vyluhovatelnosti odpadu, případně zlepšení mechanických vlastností solidifikátu, zlepšení míchatelnosti, snížení přidávaného množství vody či lepší zachycení organických látek do stabilizátu. (3)

Snížení vyluhovatelnosti lze dosáhnout například přidavkem polymeru, který v solidifikátu slouží k utěsnění pórů, ke snížení množství přidané vody lze použít tzv. plastifikátory. Jako aditiv lze použít buď přírodních materiálů, nebo průmyslových odpadních produktů. (9) Ke zlepšení účinnosti pro zpracování odpadů s obsahem organických látek se užívají povrchově aktivní aditiva, která obsahují jak polární, tak nepolární část. Jednou částí molekuly se poté váží k pojivu, druhou k organické látce. (3)

### 1.3.1 Sorbenty

Mezi materiály využívané jako aditiva patří zejména různé druhy sorbentů, jako např. jíly, bentonit, přírodní zeolity a aktivní uhlí. (9)

- Jíly - mají křemičitanové a hlinitanové vrstvy, které se pravidelně střídají. Důležité je, že jejich náboj je záporný, musí být tedy kompenzován kationtem. Při použití se tedy chovají jako ionexy a velmi pevně vážou zejména kationty těžkých kovů. Podle velikosti částic se dělí na fyzikální (0,1 – 0,2  $\mu\text{m}$ ) a koloidní (< 0,1  $\mu\text{m}$ ). (9)
- Bentonit – jedná se o další hlinitokřemičitanovou strukturu. Jde o horninu vzniklou zvětváním hornin tvořených sopečnými vyvřelinami. Jejich schopnost adsorpce je dána zejména jejich vysokým měrným povrchem, který u těch nejkvalitnějších dosahuje hodnoty až 800  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . (9)
- Aktivní uhlí – používá se zejména při S/S cementaci k sorpci organických látek. Organické látky se totiž vlivem zásaditého charakteru cementu stávají mobilnějšími a nedojde tak k úspěšnému provedení S/S. Aktivní uhlí díky své vysoké sorpční kapacitě sorbuje velké množství organických látek a poté při cementaci nedochází k jejich uvolňování. (13)

### 1.3.2 Průmyslové odpadní produkty

Mezi odpadní produkty využívané jako aditiva v průběhu S/S technologií patří zejména energosádrovec a popílek. (9)

- Energosádrovec (odpadní  $\text{CaSO}_4$ ) - vzniká například při mokré vápencové metodě odsiřování spalin. Síran vápenatý se může vyskytovat buď jako dihydrát, hemihydrát nebo bezvodý. Energosádrovec obsahuje především dihydrát ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),

dalšími složkami jsou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ , a mohou být přítomny i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  a  $\text{SO}_2$ . (9)

- Popílek - může mít značně proměnlivé složení, to totiž závisí zejména na typu spalovaného uhlí nebo druhu spalovaného odpadu (v případě popílku ze spalování odpadu). Částice popílku jsou velikosti mezi  $10^{-3}$  –  $10^{-7}$  m. Popílek obvykle obsahuje těžké kovy, jejich koncentrace je pak závislá na velikosti částic. Platí, že koncentrace těžkého kovu na částici s rostoucí velikostí klesá. Nejvyšších koncentrací je tedy dosaženo na částicích nejmenší velikosti. (9)

#### 1.4 Faktory ovlivňující stabilizaci/solidifikaci

Proces S/S může být nepříznivě ovlivněn různými chemickými látkami v odpadu obsaženými nebo i jinými vlivy.

S/S je především ovlivněna:

- Kontaminanty obsaženými v odpadu
- Množstvím použité vody
- Poměrem hmotnosti odpadu k hmotnosti pojiva
- Dobou a teplotou tuhnutí.

Vlivem těchto účinků pak může dojít ke zpomalení tuhnutí, větší vyluhovatelnosti kontaminantů či snížení pevnosti. Z tohoto důvodu je nutné dodržovat stále stejné podmínky S/S – poměr odpadu a pojiva, dobu a teplotu tvrdnutí, přidaná aditiva atd. (9)

#### 1.5 Posouzení účinnosti stabilizace/solidifikace

K určení toho, s jakou účinností stabilizace/solidifikace probíhá, se používá několik analytických metod, které se liší svým charakterem.

Dělení analytických metod podle charakteru:

- Fyzikální metody
- Chemické metody
- Instrumentální metody
- Biologické metody (1)

### 1.5.1 Fyzikální metody

Jde o sledování fyzikálních vlastností, kdy se testuje zejména pevnost výsledného solidifikátu, dále jeho schopnost vydržet střídání vnějších vlivů (mráz/tání, vlhnutí/vysychání). Samozřejmě platí, že je snaha dosáhnout co nejvyšší pevnosti a co nejvyšší trvanlivosti produktu. Další sledovanou vlastností je propustnost vody, kdy je nejlepší dosáhnout co nejnižší propustnosti. (1)

### 1.5.2 Chemické metody

Jde o tzv. vyluhovací testy, které slouží ke zjištění, jak je solidifikát stabilní. Produkt se vystaví působení určitého loužicího média a po zvoleném časovém intervalu je provedena analýza kontaminant v tomto médiu. Vyluhovacích testů je několik typů, od jednorázových přes statické, dynamické až po modifikované postupy, liší se také použitým loužicím médiem. (1)

Jako loužicího média se podle české normy ČSN EN 12457-4 používá destilovaná voda v poměru je 1:10, kdy na 1 hmotnostní díl upraveného odpadu připadá 10 hmotnostních dílů destilované vody. Následně se směs 24 hodin protřepává a poté se výluh zfiltruje. V takto připraveném výluhu se následně stanovují ukazatele uvedené ve Vyhlášce 294/2005 Sb., mezi které patří například pH, koncentrace rozpuštěných látek či rizikových prvků.

V USA se jako kritérium vyluhovatelnosti používá metoda TCLP, kdy loužicím médiem je kyselina octová. Tato metoda nahradila dříve používanou metodu s užitím kyseliny chlorovodíkové. Dalším možným médiem je roztok chloridu sodného, který se využívá zejména pro vyluhování sloučenin tvořících s chloridy komplexy. (14)

### 1.5.3 Ostatní metody

Dále se u solidifikátu může instrumentálně analyzovat především struktura odpadů a děje probíhající během stabilizace/solidifikace. K tomuto se využívá zejména metoda nukleární magnetické rezonance. (1)

Pomocí biologických testů potom lze sledovat například potenciální toxicitu, případně biodegradabilitu látek. (1)

## 1.6 Výhody a nevýhody stabilizace/solidifikace

Tato technologie má samozřejmě své výhody i nevýhody.

**Výhody** - zvýšení bezpečnosti odpadu upraveného oproti odpadu neupravenému, možnost snížení množství odpadu v případě některých technologií, usnadnění manipulace a lepší mechanické vlastnosti.

**Nevýhody** - neexistence univerzální metody použitelné pro všechny odpady, což vede k nutnosti hledat optimální postup S/S pro každý odpad zvlášť, aby nedocházelo k ovlivnění tuhnutí solidifikátu polutanty v odpadu obsaženými či uvolňování škodlivin do prostředí. Dále pak zejména menší stabilita solidifikátů organických látek za použití cementace a fakt, že upravený odpad je nakonec stejně ve většině případů uložen na skládku.

(1)

Problémem je také nejistota dlouhodobé stability solidifikátu. Zatím totiž není známo chování stabilizátu v dlouhodobém časovém horizontu. Nelze tak přesně určit, jak se solidifikát bude chovat např. po 100 letech strávených v tělese skládky, kde je vlhké a kyselé prostředí.

## 2 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE ODPADU S VYSOKÝM OBSAHEM ORGANICKÝCH AMINŮ

Vzhledem k tomu, že se tato práce věnuje S/S odpadu obsahujícího organické aminy, bylo cílem literární rešerše nalézt práce zabývající se podobnou problematikou. Přítomnost organických aminů v odpadu je zmiňována v literatuře o S/S jako jeden z případů, kdy je S/S problematická a to z důvodu, že těkavé organické sloučeniny, mezi které aminy patří, se v průběhu S/S během míchání směsi uvolňují.

Hlavním problémem technologií S/S je, že organické aminy vyskytující se v kyselém odpadu, se při S/S neutralizují vlivem vysokého pH cementu. V průběhu této neutralizace vedou soli amoniaku nebo organických aminů v odpadu obsažených ke vzniku a následnému uvolňování amoniaku nebo těkavých aminů. Tyto sloučeniny pak velmi silně zapáchají. (15)

### 2.1 Určení formy přítomných aminů

Aminy jsou ve své podstatě organické deriváty amoniaku. Ve své struktuře obsahují atom dusíku s volným elektronovým párem, díky němuž mají zásaditý charakter a nukleofilní vlastnosti. Aminy mohou obsahovat jednu nebo více alkylových (alkylaminy) nebo aryllových (arylaminy) skupin. Pokud je atom dusíku součástí cyklu, jedná se o heterocyklické sloučeniny. Podle počtu substituentů, které jsou připojeny na atomu dusíku, se dělí na primární, sekundární či terciární. Za primární aminy označujeme ty, které obsahují pouze jeden uhlíkatý substituent, sekundární aminy obsahují tyto substituenty dva a terciární aminy pak tyto substituenty obsahují tři. (16)

Tyto 3 formy mají stejný zejména základní charakter – jsou bazické a nukleofilní. Avšak v některých reakcích se liší, což nám umožňuje určit, zda se jedná o primární, sekundární či terciární amin. Navíc ještě existují tzv. kvarterní amoniové soli, které mají čtyři uhlíkaté zbytky vázané na atomu dusíku, který má pak kladný náboj. (16; 17)

Nejčastěji se aminy používají jako agrochemikálie, barviva, léčiva, povrchově aktivní látky a chemická činidla, například pro výrobu pryže, textilu či v papírenském průmyslu. (17)

V případě odpadu, kterým se zabývá tato práce, jde pravděpodobně o povrchově aktivní látky. Z povrchově aktivních látek na bázi aminů se využívají kationaktivní tenzidy dvojího typu – kvarterní amoniové soli a soli alkylaminů. (18)

### 2.1.1 Reakce vedoucí k rozlišení charakteru aminů

K rozlišení charakteru aminů lze využít například reakce aminů s kyselinou dusitou. Při této reakci totiž, v závislosti na charakteru aminu, vznikají různé produkty. A sice, reakcí kyseliny dusité s primárními aminy vznikají alkoholy, se sekundárními N-nitrososloučeniny a s terciárními aminy reakce neprobíhá. Další možností je využití trojice reakcí, pomocí kterých lze bezpečně určit charakter alifatických aminů. Do této skupiny patří isokyanidová reakce, Schotten – Baumannova reakce a reakce s kyselinou dusitou. Výsledky těchto reakcí pro jednotlivé typy aminů jsou uvedeny v Tab. 1. (17)

Tab. 1 – Identifikace jednotlivých typů aminů (17)

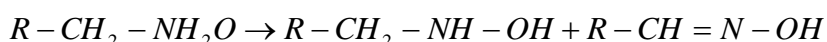
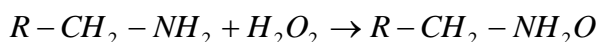
Typ aminu	Isokyanidová reakce	Schotten – Baumann reakce	Reakce s HNO <sub>2</sub>
Primární	Ano	Ano	Alkoholy
Sekundární	Ne	Ano	N-nitrososloučeniny
Terciární	Ne	Ne	Ne

## 2.2 Navržené možnosti řešení stabilizace/solidifikace odpadu s vysokým obsahem amonných solí nebo organických aminů

Možností řešení problému uvolňování zápachu při stabilizaci/solidifikaci by mohlo být několik. Tyto postupy by se daly rozdělit podle svého charakteru na chemické a fyzikální.

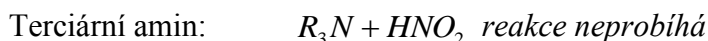
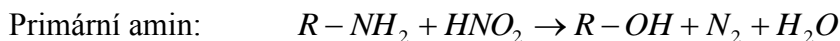
Mezi chemické postupy by patřila například oxidace organických aminů v odpadu obsažených. K oxidaci by bylo možno zvolit několik oxidačních činidel. Nejlepší možností by byla oxidace pomocí ozonu, protože by nedocházelo k zanášení dalších látek do odpadu. Oxidace by ale mohla být provedena například i peroxidy, chlorečnany, jodičnany nebo chloristany. Použití jiných oxidačních činidel, například manganistanů nebo dichromanů není příliš vhodné z důvodu zanášení manganu, respektive chromu, do odpadu. (17)

Peroxid:

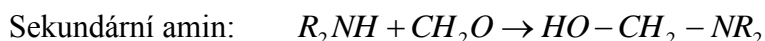
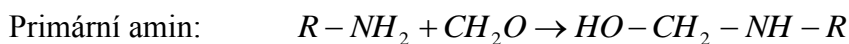




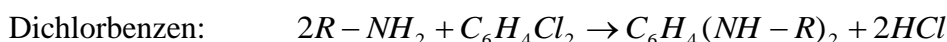
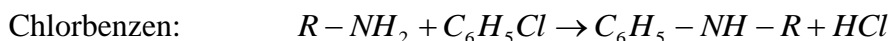
Dále by bylo možné i použití kyseliny dusité. Jak již bylo uvedeno výše, docházelo by k tvorbě alkoholů (primární aminy), N-nitrosaminů (sekundární aminy), terciární aminy by ve směsi zůstaly nezměněné. (17)



Možná by byla i reakce s formaldehydem, kdy by mělo docházet ke vzniku iminů (primární amin) či enaminů (sekundární amin). Výhodou těchto reakcí je, vzhledem k aciditě odpadu, že probíhá v kyselém prostředí. Otázkou je stabilita produktů reakce v zásaditém prostředí. (17)



Další možností je reakce s chlorovaným uhlovodíkem, který by se navázal na amin vytěsněním atomu vodíku, čímž by zvětšil řetězec aminu a snížil by tak jeho mobilitu. Této reakce se využívá při sanacích půd kontaminovaných chlorovanými uhlovodíky. Dávkováním aminu se odštěpí dichlorid a vznikne sekundární amin. Toto řešení ale není příliš vhodné vzhledem k nebezpečným vlastnostem chlorovaných uhlovodíků. (17)



Mezi fyzikální metody by pak patřila sorpce na různé sorbenty, například na jíly či na aktivní uhlí, zeolity, bentonit, možné by bylo i vyzkoušení pilin. Jíly totiž, jak již bylo uvedeno, mají schopnost velmi silně vázat kationty. Amonný kationt by se tak vázal na jíl. Není ale jisté, jestli by v zásaditém prostředí vytvořeném v průběhu S/S, nedocházelo k desorpci. Sorpce na aktivní uhlí, bentonit či zeolity by, vzhledem k jejich ceně, byla poměrně drahá.

Poslední možností by mohlo zneškodnění odpadu v čistírně odpadních vod. Tato možnost je ovšem závislá na povaze odpadu. Mono-, di- a trimethylaminy jsou biologicky dobře rozložitelné a není zde prakticky žádný rozdíl mezi tím, jestli je amin primární, sekundární nebo terciární. V případě primárních alifatických uhlovodíků jsou rozložitelné ty, které

mají skupinu  $-NH_2$  na uhlíkovém řetězci o délce 2 – 18 C. Rozložitelnost sekundárních aminů je pak závislá na délce a typu alkylového zbytku. Platí, že sekundární aminy jsou hůře biologicky rozložitelné než primární. Z terciárních aminů jsou pak rozložitelné ty, které mají v řetězci navázaného uhlovodíku 1 – 3 C. Od 4 atomů C v alkylovém zbytku jsou terciární aminy prakticky nerozložitelné. (19)

### 2.3 Příklady odstraňování aminů

Ve Španělsku, v Národním centru pro výzkum metalurgie se F. A. López a kolektiv zabývali S/S průmyslových odpadních produktů granulací. V průběhu své práce prováděli stabilizaci/solidifikaci odpadu s obsahem aminů pocházející z různých průmyslových odvětví, například výroby barev, kosmetiky, pryskyřic či kapalných detergentů. Tento odpad míchali s jílem a granulovali na pevný odpad s nízkým obsahem vlhkosti. Poměr množství odpadu k množství jílu se pohyboval v rozmezí 0,3 – 0,6 v závislosti na použitém odpadu. Vzniklý solidifikát pak charakterizovali pomocí FTIR spektroskopie. Produkt byl následně buď spalován ve výrobně slinku, nebo ukládán na skládku. (20)

Kolektiv z National Taiwan University, který vedl Chen Huei-Wen se zabýval oxidací vybraných dusíkatých sloučenin pomocí  $H_2O_2$  a UV záření ve vodních zdrojích. Ke studii použili UV záření v kombinaci s peroxidem vodíku ke zjištění rozkladu těchto dusíkatých sloučenin. V průběhu rozkladu strukturně složitých dusíkatých látek pak vznikaly mezi produkty jako terciární aminy a dimethylaminy, které jsou prekurzory N-nitrosodimethylaminu, který z nich vzniká při úpravě pitné vody chlorací. (21)

Kolektiv pracovníků Louisiana State Univerzity, který vedl Frank R. Grooves Jr., se zabývala odstraněním aminů z odpadní vody iontovou výměnou. Mezi látky, které se kolektiv snažil na iontoměničích odstranit z odpadní vody, patřily i etylamin a butylamin. Tyto látky se pokoušeli odstranit ze zředěného vodného roztoku jejich komplexací s ionty dvojmocné mědi na nosiči z pryskyřic z karboxylových kyselin. Proces popsali pomocí křivek, které se poměrně shodují s empirickou Langmuirovou izotermou. Iontová výměna by mohla mít využití v odstraňování aminů ze zředěných odpadních vod. (22)

#### 2.3.1 Odstranění amoniaku a aminů z odpadních plynů

Vzhledem k tomu, že aminy uvolněné při S/S zapáchají, je vhodné je nějakým způsobem z odpadu odstranit. Pro zjištění postupu odstranění aminů se lze inspirovat například v postupech odstranění aminů z odpadních plynů.

K odstranění aminů z odpadních plynů lze použít několik možných variant postupů. Jde o tepelnou oxidaci, katalytické spalování, selektivní katalytickou oxidaci amoniaku na dusík, katalytický rozklad amoniaku, kondenzaci, membránovou separaci, absorpci, adsorpci, biofiltraci a vypírání. Některé metody jsou následně rozvedeny. Pro účinnost odstranění amoniaku nebo aminů z odpadních plynů je samozřejmě nejdůležitější koncentrace těchto znečišťujících látek. (23)

- Membránová separace:

K membránové separaci se využívají membrány z polymerních materiálů. Tyto membrány oddělují páry organických látek od vzduchu, lze je ale využít i na oddělení vodíku či kyslíku od dusíku a od oddělení oxidů uhličitých ze zemního plynu. Vzhledem k ceně membrán a jejich omezené životnosti by ale šlo o velmi drahou metodu. (23)

- Absorpce:

Vzhledem k rozpustnosti amoniaku ve vodě by bylo možné k odstranění použít i absorpční postup. Ještě lepší možností by pak bylo, vzhledem k ještě vyšší rozpustnosti v kyselinách, využití kyselin jako absorpčního média. Absorpci by bylo možné provádět v absorpčních věžích. Výhodou tohoto postupu by bylo, že po absorpci amoniaku je možná jeho regenerace z absorpčního roztoku. S výhodou se využívá postupů, ve kterých se ještě do absorpčního média přidávají různá aditiva (ozon, peroxid vodíku, manganistan draselný), která se přidávají z důvodu přeměny amoniaku či aminů jejich oxidací. (23)

- Adsorpce:

Je nejspíš nejvyžívanější technologií vedoucí k odstranění znečištění ovzduší způsobeného přítomností amoniaku nebo aminů. Regenerace sorbentu může probíhat za normálního tlaku, vakua, vysoké teploty, čištěním jiným rozpouštědlem či stripováním plynem. Jako sorbenty se využívají aktivní uhlí, zeolity, molekulová síta a další mikroporézní anorganické materiály. Možnost regenerace sorbentu navíc umožňuje získání sorbované látky, v tomto případě amoniaku či aminů. (23)

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Předmětem diplomové práce je najít vhodný postup S/S kyselého odpadu s obsahem aminů. Odpad použitý k provedení S/S vzniká při praní plynu z tryskání hlav motorů do vozidel. Praní probíhá v pračce plynů, médiem, ve kterém se plyny perou, je 52 % kyselina sírová. Vzhledem k použité práci kapalině je tedy odpad kyselého charakteru. Podle analýzy, kterou si nechal provést poskytovatel odpadu, obsahuje tento odpad značné množství síranů a zejména organicky vázaného dusíku. Odpad také obsahuje malé množství některých těžkých kovů. Naopak cement, do kterého se S/S tohoto odpadu provádí je zásaditý. Při samotné S/S tedy dochází přes neutralizaci odpadu až k přeměně jeho kyselého charakteru na zásaditý.

Organický dusík je přítomen pravděpodobně ve formě primárních alifatických aminů. Problémem je, že tyto aminy jsou stále jen v kyselém prostředí, v průběhu neutralizace dojde k jejich převedení na těkavou formu a následnému vzniku velmi silného zápachu, což znemožňuje bezpečné provedení S/S tohoto odpadu. Proto je nutné navrhnout úpravu odpadu či postupu S/S, která zamezí uvolňování aminů a tím pádem i vzniku zápachu.

#### 3.1 Použité přístroje

Rentgenový fluorescenční spektrometr Elva X, Elvatech Ltd., Kyjev, Ukrajina

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

Muflová pec M505-1.1., Martínek laboratorní pece, Kladno, Česká republika

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

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

Elektromagnetické míchadlo MM2, Laboratorní přístroje Praha, Česká republika

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

pH metr Inolab pH 730, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH., Weilheim, Německo

Konduktometr LF300, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH., Weilheim, Německo

Analyzátor rtuti AMA 254 (Advanced Mercury Analyser), Altec, Praha, Česká republika

Třepačka RS 10 Basic, IKA-Werke, GmbH and Co. KG, Staufen im Breisgau, Německo

Robot kuchyňský 5K9M150 Artisan, KitchenAid, Saint Joseph, Michigan, USA

Topné hnízdo LTHS 250, Brněnská Drutěva, Brno, Česká republika

UV/VIS spektrometr Unicam UV 500, Thermo Spectronic, Cambridge, UK

Vibrační deska V – 95, Trystom, Olomouc, Česká republika

Analyzátor uhlíku TOC 5000A, Schimadzu Corp., Duisburg, Německo

Běžné laboratorní pomůcky a vybavení

### 3.2 Použité chemikálie

Kyselina dusičná ( $\text{HNO}_3$  65% p. a.)

Kyselina chlorovodíková ( $\text{HCl}$  35 % p. a.)

Kyselina sírová ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  96% p. a.)

Manganistan draselný ( $\text{KMnO}_4$  p. a. min 99,5%)

Jodičnan sodný ( $\text{NaIO}_3$  p. a. min 99,8%)

Chlorečnan draselný ( $\text{KClO}_3$  čistý)

Chlorid vápenatý ( $\text{CaCl}_2$  p. a. min 97%)

Hydrogenftalát draselný ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{KO}_4$  p. a. min 99,5%)

Hydroxid sodný ( $\text{NaOH}$  p. a. min 98%)

Dusitan draselný ( $\text{KNO}_2$  p. a. min 90%)

Chlorbenzen ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  čistý)

1,2-dichlorbenzen ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$  čistý)

Kyselina sulfanilová ( $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$  p. a. min 99%)

Hydrogensíran draselný ( $\text{KHSO}_4$  p. a. min 99%)

N-(1-naftyl)-etylendiamin dihydrochlorid ( $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$  p. a. min 98%)

Dusitan sodný ( $\text{NaNO}_2$  p. a. min 99%)

Dichroman draselný ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  p. a.)

Síran stříbrný ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  p. a.)

Síran rtuťnatý ( $\text{HgSO}_4$  p. a.)

Síran diamonno-železnatý ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  p. a.)

Indikátor feroin

### 3.3 Použité metody

#### 3.3.1 Konduktometrická titrace odpadu

Pro zjištění koncentrace aminů v odpadu byla využita konduktometrické titrace, provedená na konduktometru WTW. Pro titraci byl použit roztok hydroxidu sodného o látkové koncentraci přibližně  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ , přičemž přesná koncentrace tohoto roztoku byla stanovena následnou standardizací na hydrogenftalát draselný. Použitá byreta měla rozsah stupnice 0 – 25 ml, dělený po 0,1 ml. Je vhodné mít byretu se silikonovou alonží, protože roztok hydroxidu sodného způsobuje zatuhnutí zábrusu na klasických byretách se skleněným kohoutem.

Do kádinky o objemu 250 ml bylo napipetováno 5 ml vzorku odpadu a zředěno vodou na objem přibližně 200 ml. Toto ředění se provádí proto, aby bylo možné zanedbat změnu objemu vzorku přidávkem standardu NaOH. Do roztoku byla ponořena elektroda pro měření vodivosti. Samotné měření probíhalo po přidávkách objemu 0,2 ml, přičemž po každém tomto přidávku byla zapsána hodnota vodivosti. Získané hodnoty byly následně zpracovány v programu MS Excel – byly sestrojeny grafy závislosti vodivosti roztoku na objemu přidaného roztoku NaOH. Z titračních křivek byly následně spočítány inflexní body odpovídající spotřebě roztoku hydroxidu na silnou kyselinu a celkovou kyselost. Z rozdílu těchto hodnot byla spočítána spotřeba roztoku hydroxidu na slabou kyselinu, ze které byla následně spočítána koncentrace slabé kyseliny.

#### Vzorec pro výpočet koncentrace aminů ve vzorku

$$c_N = \frac{(V_{ck} - V_{sk}) \cdot c_{NaOH}}{V_{vz.}} \quad [1]$$

$c_N$  – látková koncentrace aminů ve vzorku [ $\text{mol.l}^{-1}$ ]

$V_{ck}$  – spotřeba roztoku NaOH na neutralizaci celkové kyselosti [l]

$V_{sk}$  – spotřeba roztoku NaOH na neutralizaci silné kyseliny [l]

$c_{NaOH}$  – přesná látková koncentrace roztoku NaOH použitého k titraci [ $\text{mol.l}^{-1}$ ]

$V_{vz.}$  – objem titrovaného vzorku [l]

### 3.3.2 Standardizace odměrného roztoku NaOH

Standardizace byla v průběhu úlohy používána velmi často pro různé koncentrace roztoků NaOH. Byla prováděna na navážku hydrogenftalátu draselného. Přesná hmotnost hydrogenftalátu byla zvážena na analytických vahách a následně rozpuštěna v přibližně 200 ml destilované vody v kádince. Následně titrace probíhala stejně jako u vzorku.

#### Vzorec pro výpočet navážky hydrogenftalátu draselného pro standardizaci

$$m_{s\text{ tandard}} = c_{\text{NaOH}} \cdot M_{s\text{ tandard}} \cdot A_{\text{NaOH}} \quad [2]$$

$m_{\text{standard}}$  – navážka standardu (hydrogenftalát draselný) [g]

$c_{\text{NaOH}}$  – koncentrace roztoku NaOH [ $\text{mol.l}^{-1}$ ]

$M_{\text{standard}}$  – molární hmotnost standardu (hydrogenftalát draselný) [ $\text{g.mol}^{-1}$ ]

$A_{\text{NaOH}}$  – požadovaná spotřeba roztoku NaOH [l]

#### Vzorec pro výpočet přesné koncentrace odměrného roztoku NaOH

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{m_{s\text{ tandard}}}{M_{s\text{ tandard}} \cdot A_{\text{standard}}} \quad [3]$$

$c_{\text{NaOH}}$  – přesná koncentrace roztoku NaOH [ $\text{mol.l}^{-1}$ ]

$m_{\text{standard}}$  – přesná navážka standardu (hydrogenftalát draselný) [g]

$M_{\text{standard}}$  – molární hmotnost standardu (hydrogenftalát draselný) [ $\text{g.mol}^{-1}$ ]

$A_{\text{NaOH}}$  – spotřeba roztoku NaOH [l]

### 3.3.3 Stanovení hodnoty chemické spotřeby kyslíku u odpadu

Do varné baňky umístěné na topném hnízdě bylo vloženo několik varných kamínků a následně dávkováno 20 ml zředěného vzorku odpadu. Následně bylo přidáno 10 ml standardního roztoku dichromanu draselného o  $c = 1/24 \text{ mol.l}^{-1}$  a asi 0,4 g síranu rtuťnatého. Na baňku byl nasazen zpětný chladič. Následně, po zapojení chladiče, jím bylo přiléváno 30 ml kyseliny sírové s rozpuštěným síranem stříbrným. Směs byla důkladně promíchána a poté bylo zapnuto topné hnízdlo. Směs byla vařena po dobu 2 hod. Přibližně 15 minut po vypnutí hnízdla bylo chladičem přidáno 100 ml destilované vody, směs byla opět promíchána, chladič byl odpojen a obsah baňky byl ochlazen pod tekoucí vodou na laboratorní



teplotu. Přebytek dichromanu byl zjištěn titrací roztokem síranu diamonno – železnatého o  $c = 0,25 \text{ mol.l}^{-1}$  po přidavku 2 – 5 kapek indikátoru feroinu. Titrace byla ukončena v okamžiku, kdy se modrozelené zbarvení směsi změnilo na červené. Při práci byly použity dohromady 4 vzorky, 2 ředěné 2 000krát a 2 ředěné 4 000krát. Dále byly zpracovány 2 slepé vzorky, kdy byla místo vzorku použita destilovaná voda.

Nakonec byl ještě stanoven titr síranu diamonno-železnatého a to tak, že do ztitrovaného vzorku bylo přidáno 10 ml dichromanu draselného o  $c = 1/24 \text{ mol.l}^{-1}$ . Takový vzorek byl následně titrován roztokem síranu diamonno – železnatého.

### Vzorec pro výpočet hodnoty CHSK vzorku

$$CHSK_{Cr} = \frac{(V_s - V_e) \cdot f_t \cdot c_{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2} \cdot A_0 \cdot 10^3}{V_0} \quad [4]$$

$CHSK_{Cr}$  – chemická spotřeba kyslíku vzorku [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]

$V_s$  – objem použitého odměrného roztoku  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ , spotřebovaného při titraci slepého stanovení [ml]

$V_e$  – objem použitého odměrného roztoku  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ , spotřebovaného při titraci při stanovení  $CHSK_{Cr}$  [ml]

$f_t$  – přepočítávací faktor pro dané titrační stanovení [1]

$c_{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2}$  – látková koncentrace odměrného roztoku  $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$  použitého při titraci [ $\text{mol.l}^{-1}$ ]

$A_0$  – atomární hmotnost kyslíku [ $\text{g.mol}^{-1}$ ]

$V_0$  – objem vzorku použitý pro stanovení  $CHSK_{Cr}$  [ml]

### 3.3.4 Stanovení sušiny popílku

Sušina popílku byla stanovena při teplotě 105 °C. Sušení probíhalo ve vysušených, předem zvážených porcelánových kelímcích. Do těchto byla přidána na analytických vahách přesně zvážená navážka popílku. Sušení probíhalo do konstantní hmotnosti.

**Vzorec pro výpočet sušiny popílku**

$$S = \frac{m_3 - m_4}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad [5]$$

S – procento sušiny v popílku [%]

$m_3$  – hmotnost kelímku se vzorkem po sušení [g]

$m_4$  – hmotnost kelímku se vzorkem před sušením [g]

$m_2$  – hmotnost kelímku s navázkou popílku [g]

$m_1$  – hmotnost vysušeného kelímku [g]

**3.3.5 Stanovení ztráty žiháním popílku**

Ztráta žiháním byla stanovena při teplotách 550 °C, 800 °C a 1000 °C. Žihání probíhalo v porcelánových kelímcích použitých i pro stanovení sušiny popílku. Tyto kelímky byly předem vyžihány na nejvyšší teplotu a poté po vychladnutí ihned zváženy. Do těchto kelímků byly přidány navážky popílku, přesně zvážené na analytických vahách. Následné žihání probíhalo při daných teplotách, teplotní program byl nastaven podle návodu k použití pece. Žihání probíhalo opět do konstantní hmotnosti.

**Vzorec pro výpočet ztráty žiháním**

$$LOI = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100 \quad [6]$$

LOI – ztráta žiháním při určité teplotě [%]

$m_3$  – hmotnost kelímku se vzorkem po žihání za dané teploty [g]

$m_2$  – hmotnost kelímku se vzorkem po sušení při 105 °C [g]

$m_1$  – hmotnost prázdného kelímku [g]

### 3.3.6 XRF analýza popílku

Pomocí rentgenového fluorescenčního spektroskopu byla provedena kvalitativní analýza složení popílku. Touto analýzou byly získány údaje o tom, které rizikové prvky jsou v popílku obsaženy. Tyto prvky byly následně sledovány ve výluhu z popílku. Analýza byla provedena na rentgenovém fluorescenčním spektroskopu Elva X podle návodu k použití. Podmínky měření byly následující – pro těžké prvky napětí 45 kV, vodící proud 3,7  $\mu$ A a efektivní čas měření 120 s, pro lehké prvky bylo napětí 10 kV, ostatní parametry byly stejné jako pro prvky těžké.

### 3.3.7 Vyluhovací test

Pomocí tohoto testu je sledováno, které prvky se z popílku vyluhují do vodného prostředí. Test probíhal v tmavých lahvích o objemu 1250 ml. Bylo naváženo 10 hmotnostních dílů vody na 1 hmotnostní díl popílku (v našem případě 100g popílku a 1000 g destilované vody). Poté byla lahev uzavřena a uložena na třepačku, kde probíhalo třepání po dobu 1 dne. Po jednom dni byl výluh přefiltrován a použit ke stanovení obsahu vybraných rizikových prvků metodou AAS, dále se u výluhu stanovovalo množství rozpuštěných látek a hodnota pH.

### 3.3.8 Stanovení vybraných prvků ve výluhu metodou AAS

Na základě výsledků XRF analýzy popílku (kvalitativní složení – viz 3.3.6), byly vybrány některé kovy uvedené ve vyhlášce 294/2005 Sb. (Vyhláška o podmínkách ukládání odpadů) a stanoveny jejich koncentrace ve výluhu z popílku. Stanovení rtuti probíhalo na analyzátoru rtuti AMA 254, stanovení ostatních kovů pak na plamenovém atomovém absorpčním spektrometru GBS 933-AA GBC, podle návodu k použití. Hodnoty obsahu vybraných kovů ve výluhu byly následně porovnávány s limity vyluhovatelnosti odpadu pro třídu vyluhovatelnosti IIa uvedenými ve vyhlášce 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky.

Tento test sloužil zejména k vymezení ukazatelů, které budou sledovány ve výluhu ze samotného solidifikátu.

### 3.3.9 Stanovení rozpuštěných látek ve výluhu z popílku

Do předem vysušených a zvážených porcelánových misek se napipetuje známý objem výluhu z popílku a nechá se v peci odpařit a vysušit při 105 °C. Sušení probíhá od konstantní hmotnosti.

#### Vzorec pro výpočet obsahu rozpuštěných látek ve výluhu

$$RL = \frac{m_1 - m_0}{V_{vz}} \quad [7]$$

RL – rozpuštěné látky [g.l<sup>-1</sup>]

m<sub>1</sub> – hmotnost kelímku se vzorkem po vysušení [g]

m<sub>0</sub> – hmotnost prázdného kelímku [g]

V<sub>vz</sub> – objem vzorku pipetovaný do kelímku [l]

### 3.3.10 Stanovení hodnoty pH

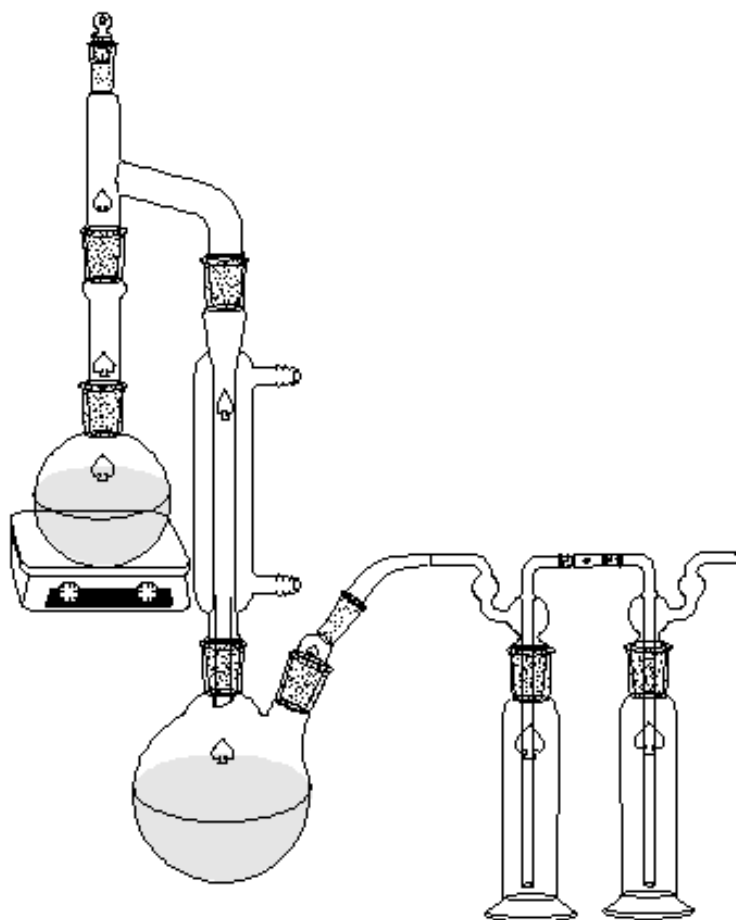
Toto stanovení probíhalo na přístroji Inolab pH 730. Nejprve byla provedena kalibrace přístroje, samotné měření pak spočívalo v ponoření elektrody do míchaného výluhu a odečtu hodnoty pH po jejím ustálení.

### 3.3.11 Destilační test

Pro zjištění úspěšnosti odstranění či fixace aminů v odpadu v průběhu solidifikace byl zvolen destilační test. V průběhu stabilizace dochází vlivem zásaditosti popílku k neutralizaci odpadu a až k přeměně kyselého charakteru odpadu na zásaditý. Toto bylo simulováno přidávkem nadbytku NaOH. Destilát byl jímán do HCl.

Do destilační baňky umístěné na topném hnízdě bylo odměřeno 10 ml vzorku odpadu (upraveného či neupraveného) a vloženo několik varných kamínků proti utajenému varu. Do baňky na jímání destilátu bylo napipetováno 40 ml HCl o koncentraci přibližně 2,5 mol.l<sup>-1</sup>. Za touto baňkou byla ještě umístěna série promývaček, sloužící k jímání zbytkových par. Tyto promývačky byly zapojeny tak, aby absorpční kapalina vlivem změny tlaku při zahřívání a následném ochlazování proudila pouze mezi těmito promývačkami (nesmí dojít k přetečení kyseliny do baňky, ve které jímáme kondenzát). Následně bylo do

baňky s odpadem přidáno 20 ml roztoku NaOH o koncentraci  $5 \text{ mol.l}^{-1}$ . Poté bylo spuštěno zahřívání a destilovalo se 30 minut od počátku varu. Dbáme na dokonalou těsnost aparatury, páry nesmí unikát, protože by docházelo k falešně pozitivním výsledkům úpravy odpadu. Po 30 minutách bylo topení vypnuto a po ochlazení byla odebrána baňka s HCl zpod chladiče. Obsah baňky, do které byl kondenzát jímán, byl následně kvantitativně převeden do 250 ml odměrné baňky, doplněn vodou po rysku na objem 250 ml a použit pro konduktometrickou titraci.



Obr. 1 – Schéma destilační aparatury

### 3.3.12 Konduktometrická titrace destilátu

Titrace probíhá podobně jak v bodě 3.3.1, avšak bylo dávkováno 25 ml zředěného destilátu upraveného vzorku. Titrace probíhá opět roztokem NaOH o koncentraci  $1 \text{ mol.l}^{-1}$ . Protože je ale spotřeba roztoku NaOH na celkovou kyselost přibližně 10 ml, pro získání většího

množství dat je voleno měření vodivosti po přidavku 0,2 ml roztoku NaOH. Samotné vyhodnocení probíhá stejně jako v bodě 3.3.1.

### 3.3.13 Úprava odpadu před solidifikací

Zjištění vhodného postupu úpravy odpadu probíhalo v podobě zkumavkových reakcí. Bylo odzkoušeno poměrně velké množství různých činidel. Pro všechny pokusy bylo zvolené množství odpadu, určeného na úpravu, 10 ml. Toto množství bylo napipetováno do zkumavky, případně kádinky ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), do které bylo přidáno příslušné činidlo. Ke zjištění účinnosti odstranění byla použita destilační aparatura. Kdy obsah zkumavky či kádinky byl kvantitativně převeden do baňky a zdestilován. Destilát byl následně kvantitativně převeden do 250 ml odměrné baňky, doplněn po rysku a v takto upraveném destilátu byla stanovena koncentrace aminů konduktometrickou titrací.

#### Reakce s $\text{HNO}_2$

Kyselina dusitá byla předem připravena v množství přibližně 20 ml a to tak, že 3,2 g  $\text{KNO}_2$  bylo rozpuštěno v malém množství vody a smícháno s 16,6 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\text{H}_2\text{SO}_4$  musí být přidávána velmi pomalu, reakce je bouřlivá a dochází k uvolnění tepla. Takto připravená kyselina byla dávkována do zkumavek v množství, které je uvedeno v Tab. 2.

Tab. 2 – Dávkování  $\text{HNO}_2$  do zkumavkových reakcí

Vzorek č.	$V_{\text{odpad}}$ [ml]	$V_{\text{HNO}_2}$ [ml]	$n_{\text{odpad}} : n_{\text{HNO}_2}$
1	10	5,0	1 : 5
2	10	4,5	1 : 4,5
3	10	4,0	1 : 4
4	10	3,5	1 : 3,5
5	10	2,5	1 : 2,5
6	10	1,0	1 : 1
7	10	0,5	2 : 1

Vzhledem k tomu, že odpad je tvořen kyselinou sírovou, byla ještě provedena zkouška, zda by nebylo možno  $\text{HNO}_2$  tvořit přímo in-situ v reakční směsi. Pro tuto možnost byly zvoleny 2 zkumavky, kdy do jedné zkumavky byl přidán pouze  $\text{KNO}_2$  v molárním poměru 1:1 s 50 % nadbytkem, do druhé zkumavky byla dávkováno stejné množství jako do první, ale navíc byla ještě dávkována  $\text{H}_2\text{SO}_4$  k okyselení směsi. Bylo tedy přidáno 3,6g  $\text{KNO}_2$ , k okyseleným vzorkům pak navíc ještě 2,5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### Reakce s formaldehydem

Další sérií pokusů byla reakce aminoskupin v odpadu s formaldehydem, kdy by taktéž docházelo k oxidaci aminoskupiny. Byly provedeny celkem 4 pokusy s rozdílným množstvím použitého formaldehydu podle Tab. 3.

Tab. 3 – Dávkování formaldehydu do zkumavkových reakcí

Vzorek č.	$V_{\text{odpad}}$ [ml]	$V_{\text{formaldehyd}}$ [ml]	$n_{\text{odpad}} : n_{\text{formaldehyd}}$
1	10	4,65	1 : 2
2	10	3,5	1 : 1,5
3	10	2,32	1 : 1
4	10	1,16	1 : 0,5

### Reakce s $\text{HNO}_3$

Dalším pokusem byla oxidace aminů v odpadu obsažených pomocí kyseliny dusičné, která je silnějším oxidačním činidlem než kyselina dusitá. K 10 ml odpadu bylo přidáno 1,5 ml  $\text{HNO}_3$ , což odpovídá molárnímu poměru 1:1. Dále byla odzkoušena katalýza reakce kyselinou chlorovodíkovou. K 10 ml odpadu bylo přidáno 4,5 ml  $\text{HNO}_3$  a 1,5 ml  $\text{HCl}$ . Tato dávka byla zvolena jako extrémní, pouze ke zjištění, zda reakce probíhá nebo ne.

### Oxidace pomocí dalších oxidačních činidel

Při zkumavkových reakcích prováděných za účelem zjištění vhodného postupu úpravy vzorku byla provedena oxidace i dalšími oxidačními činidly. Typ a dávkované množství těchto oxidačních činidel je uvedeno v Tab. 4. Množství použitého oxidačního činidla bylo vypočteno na základě znalosti koncentrace aminů tak, že dávka oxidačního činidla odpovídá molárnímu poměru 1:1, tedy na každou -  $\text{NH}_2$  skupinu připadá jedna molekula oxidačního činidla. Pro jistotu byl ale vždy dávkován přibližně 50 % nadbytek.

Tab. 4 – Dávkování ostatních oxidačních činidel

Oxidační činidlo	V <sub>odpad</sub> [ml]	m <sub>ox. činidlo</sub> [g]
KClO <sub>3</sub>	10	1,23
NaIO <sub>3</sub>	10	1,98
KMnO <sub>4</sub>	10	1,90
Oxidační činidlo	V <sub>odpad</sub> [ml]	V <sub>ox. činidlo</sub> [ml]
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	10	3,00

Dále byla provedena sada pokusů se stejnými oxidačními činidly, avšak s přidavkem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sloužícím k okyselení odpadu, protože například KMnO<sub>4</sub> oxiduje, jen pokud je přítomno značné množství H<sup>+</sup> iontů. Dávkování jednotlivých složek lze vidět v Tab. 5.

Tab. 5 – Dávkování oxidačních činidel a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na okyselení

Oxidační činidlo	V <sub>odpad</sub> [ml]	m <sub>ox. činidlo</sub> [g]	V <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> [ml]
KClO <sub>3</sub>	10	1,23	1,7
NaIO <sub>3</sub>	10	1,98	1,7
KMnO <sub>4</sub>	10	1,90	3,4

### Sorpce na různé sorbenty

Možnosti sorpce byly testovány pro několik sorbentů – aktivní uhlí, zeolity, bentonit. Jako další možný sorbent byly využity dřevěné piliny a piliny z dřevotřísky. Zkouška pro aktivní uhlí, bentonit a zeolit probíhala tak, že do 10 ml odpadu v kádince bylo přidáno 4 g příslušného sorbentu (použita extrémně vysoká dávka ke zjištění, zda sorbent aminy obsažené v odpadu vůbec váže), do kádinky bylo vloženo magnetické míchadlo, kádinka byla zaklopena hodinovým sklíčkem a umístěna na magnetické míchadlo. Tato směs odpadu a sorbentu byla míchána přes noc. Druhý den byl obsah kádinky kvantitativně převeden do baňky a zdestilován. V případě zeolitů byla navíc ještě použita dávka 6 g zeolitu do 10 ml odpadu.

V případě pilin bylo nejdříve zjišťováno, zda účinnost odstranění aminů závisí na původu pilin. Byla připravena dvojice kádinek, do kterých bylo dávkováno 20 ml odpadu a 4 g pilin – do 1 kádinky dřevěné piliny, do druhé piliny pocházející z řezání dřevotřísky. Piliny



z dřevotřísky byly zkoušeny z důvodu obsahu formaldehydu, bylo tedy předpokládáno, že by mohla probíhat chemická reakce. Druhým důvodem použití pilin z dřevotřísky je fakt, že tyto jsou nebezpečným odpadem, který musí každá firma nějakým způsobem odstraňovat, jsou tedy velmi dobře dostupné. Obsah kádinek byl promícháván po dobu 24 hodin a následně byl kompletní vzorek zdestilován (i s pilinami). U tohoto postupu bylo navíc provedeno i odzkoušení, do jaké míry závisí předestilovaná slabá kyselina na době interakce odpadu s pilinami. Z tohoto důvodu byla vytvořena série pokusů s pilinami s dřevotřísky. V jeden den byla započata série pokusů ve třech trojicích kádinek. Byly testovány dávky 20, 30 a 40 % přídatku pilin vůči dávkovanému množství odpadu a každá taková trojice byla zdestilována po 1, 3 a 7 dnech od nachystání.

Další zkoušenou možností bylo odstranění pilin z odpadu před destilací, což simulovalo situaci, kdy by po sorpci byly piliny vyjmuty a odvezeny na spalovnu ke spálení. Pro tuto situaci byla použita taktéž dvojice kádinek, kdy do jedné byly dávkovány piliny dřevěné a do druhé piliny z dřevotřísky. Postup byl obdobný jako v předešlém případě, použitá dávka pilin byla snížena na 2 g pilin na 20 ml odpadu.

Pro možnost porovnání výsledků metody s filtrací a bez filtrace mezi sebou bylo nakonec použito poměru 10:1 (odpad:piliny), a to pro piliny ze dřeva i dřevotřísky. Pro metodu s filtrací byla tato dávka odzkoušená, pro metodu bez filtrace odpadu byla tedy provedena znovu a to podle výše uvedeného postupu.

Dále byla zkoumána účinnost odstranění aminů v závislosti na dávce pilin. Zde již byly použity jen piliny z dřevotřísky. Použité dávky se pohybovaly v rozmezí 10 – 60 % hmotnosti odpadu. Tyto se před destilací nefiltrovaly, kompletní obsah kádinky byl kvantitativně převeden do destilační baňky a zdestilován.

Poslední zkouškou u pilin byla několikanásobná adsorpce. Do kádinky bylo dávkováno 50 ml odpadu, do kterého bylo nasypáno 5 g pilin (10 % vůči odpadu) a mícháno po dobu 1 dne. Po jednom dni byl obsah baňky zfiltrován, změřen objem filtrátu, přidáno opět 10 % pilin a za míchání ponecháno k sorpci. Piliny byly vyměněny celkově 3krát. Po druhé a třetí výměně pilin bylo z filtrátu odebráno 10 ml do destilace.

### **Tvorba komplexů s kovy**

Pro odzkoušení možnosti tvorby komplexů s kovy byla, na základě hodnot stability komplexů, vybrána měď a kobalt. K 10 ml odpadu v kádince bylo přidáno množství jednoho z těchto činidel, které odpovídalo molárnímu poměru 1:1. Pro tvorbu měďnatých komplexů

byl použit  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , pro tvorbu kobaltnatých komplexů pak  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Tyto sloučeniny byly přidány přímo do odpadu v kádince a míchány do druhého dne. Následně byly vzorky zdestilovány a destilát byl upraven a titrován.

### **Využití iontoměničů**

K pokusu byl použit katex nasycený v koloně, kterou byl odpad proléván. Kolona byla vytvořena z byrety s kohoutem. Do byrety byl nejprve vložen kousek skelné vaty, aby nedocházelo k propadávání katexu kolonou, následně bylo do kolony nasypáno zvážené množství sorbentu. Poté byla změřena délka vrstvy kolony a kolona byla připravena k použití. Samotná zkouška probíhala tak, že se odpad propouštěl kolonou do kádinky, ze které bylo postupně odebíráno po 10 ml odpadu do destilace.

### **Reakce s chlorovanými uhlovodíky**

Do zkumavky bylo pipetováno 10 ml odpadu, ke kterému bylo přidáno vypočítané množství chlorbenzenu, případně dichlorbenzenu tak, aby toto množství molárně odpovídalo poměru 1 : 1. Pro jistotu dostatku činidla byl ještě přidán 50 % nadbytek. Směs byla zamíchána, a ponechána za občasného promíchání ke zreagování do druhého dne. Poté byl obsah zkumavky kvantitativně převeden do varné baňky a zdestilován. V destilátu byla následně stanovena koncentrace aminů konduktometrickou titrací.

Dále byla, z důvodu těkavosti použitých chlorovaných uhlovodíků, provedena kontrolní S/S odpadu upraveného těmito látkami. Tato byla provedena vzhledem k tomu, že došlo ke zvýšení koncentrace slabé kyseliny v destilátu, což bylo zřejmě způsobeno předdestilováním použitého chlorovaného uhlovodíku. Stabilizace byla provedena s 80 ml odpadu upraveného příslušnou dávkou chlorovaného uhlovodíku. Dávka byla spočítána tak, aby po přidání bylo zajištěno úplné vyčerpání chlorovaného uhlovodíku. V případě chlorbenzenu šlo tedy o molární poměr 1:1 (odpad:chlorbenzen), v případě 1,2 – dichlorbenzenu pak o poměr 2:1 (odpad:1,2-dichlorbenzen) z důvodu přítomnosti dvou skupin, se kterými může aminoskupina reagovat na jedné molekule benzenu. Aby bylo zajištěno, že v upraveném odpadu opravdu nezůstane žádný nespoteřovaný chlorovaný uhlovodík, bylo z takto vypočítaného množství použito pouze 99 %. Množství popílku, které je třeba ke stabilizaci použít, bylo zvoleno takové, aby vznikla směs správné tuhosti, která se následně dávala do forem. Jako formy byly zvoleny lahvičky z PE o tvaru válce s výškou 7,5 cm a průměrem 5 cm. Ke zhutnění solidifikátu ve formě byla použita vibrační deska Trystom.

### 3.3.14 Stabilizace/solidifikace odpadu do popílku

Byly vytvořeny 3 dvojice těles, tyto se nechaly tvrdnout a následně byly provedeny vyluhovací testy po 7 dnech, vždy s jedním tělesem z každé dvojice a po 28 dnech s druhým tělesem z dvojice. Vyluhovací test byl proveden stejným postupem jako v případě vyluhovacího testu popílku. Ke zhutnění všech solidifikátů byla použita vibrační deska Trystom.

První dvojice byla vytvořena jen z popílku a vody. Příklad vody sloužil ke zjištění nasákavosti popílku a následně vytvořené těleso sloužilo jako slepý pokus pro vyluhovací testy. Popílek s vodou byl zamíchán, směs byla rozdělena na poloviny a každá polovina byla vložena do formy (PE lahvička tvaru válce, výška 7,5 cm, průměr 5 cm). Ve formě byla směs uzavřena a ponechána tvrdnutí po dobu 7, resp. 28 dnů. Následně byl proveden vyluhovací test.

Druhá dvojice byla vytvořena z popílku, neupraveného odpadu a malého množství vody. Množství odpadu, které je možné přidat do určitého množství popílku, bylo vypočítáno z naměřených a vypočtených hodnot koncentrace silné kyseliny v odpadu a koncentrace báze v popílku tak, aby došlo k úplné neutralizaci silné kyseliny v odpadu obsažené. Popílek s neupraveným odpadem a vodou byl zamíchán, směs byla rozdělena na poloviny a každá polovina byla vložena do stejné formy jako v prvním případě. Tvrdnutí probíhalo 7, resp. 28 dní a poté byly také provedeny vyluhovací testy.

Třetí dvojice těles byla vytvořena z popílku, odpadu upraveného kyselinou dusitou a malého množství vody. Opět bylo využito 80 ml odpadu, ke kterému bylo přidáno 32 ml  $\text{HNO}_2$ . Vzhledem k navýšení celkového objemu bylo nutné upravit množství použitého popílku. Dále byla přidána voda z důvodu úpravy tuhosti směsi. Popílek s upraveným odpadem a vodou byl zamíchán, směs byla rozdělena na poloviny a každá polovina byla vložena do formy. Ve formě byla směs uzavřena a ponechána tvrdnutí po dobu 7, resp. 28 dnů. Následně byl proveden vyluhovací test.

### 3.3.15 Analýza výluhu ze solidifikátu

U výluhů ze solidifikátů bylo provedeno stanovení koncentrace vybraných prvků metodou AAS. Byly stanovovány stejné prvky jako u výluhu z popílku a to totožným postupem jako v části 3.3.8. Analýza byla provedena pro výluhy ze všech tří těles.

Dále bylo provedeno stanovení koncentrace rozpuštěných látek a stanovení hodnoty pH pro každý z výluhů. Postup stanovení byl stejný jako u výluhu z popílku (3.3.9 resp. 3.3.10).

### 3.3.16 Stanovení koncentrace dusitanů ve výluhu absorpční spektroskopií

Nejprve byl připraven zásobní roztok dusitanů o koncentraci přibližně  $100 \text{ mg.l}^{-1}$ . Tento roztok byl připraven rozpuštěním 0,150 g předem vysušeného dusitanu sodného v destilované vodě a doplněním na objem 1000 ml. Roztok byl zakonzervován 1 ml chloroformu. Ředěním tohoto roztoku byl připraven pracovní roztok o koncentraci dusitanů cca  $1 \text{ mg.l}^{-1}$ . Tento roztok byl použit k přípravě kalibračních standardů, dávkování tohoto pracovního roztoku do 25ml odměrné baňky a koncentrace dusitanů v kalibračních roztocích je uvedena v Tab. 6. Obsah baňky byl poté doplněn na objem 25 ml destilovanou vodou. Následně byl připraven diazotační roztok, a to rozpuštěním 0,865 g sulfanilové kyseliny a 6,8 g hydrogensíranu draselného v destilované vodě a doplněním na objem 250 ml. Dále byl připraven kopulační roztok rozpuštěním 0,040g dihydrochloridu N-(1-naftyl)-ethylendiaminu. Všechny roztoky byly, vzhledem k jejich nízké stálosti, připraveny těsně před stanovením. Stanovení pak probíhalo tak, že k 15 ml čirého vzorku (resp. kalibračního roztoku), bylo v 25 ml odměrné baňce přidáno 1,5 ml diazotačního roztoku. Obsah baňky byl promíchán a ponechán 10 minut k reakci. Po 10 minutách bylo přidáno 1,5 ml kopulačního roztoku, obsah baňky byl opět promíchán a ponechán 20 minut stát. Poté byl doplněn po rysku, promíchán a použit ke stanovení. Absorbance byla měřena a UV/VIS spektrometru při vlnové délce 550 nm.

Ze získaných hodnot absorbancí pro kalibrační standardy byl sestrojen graf kalibrační závislosti. Na jejím základě byla stanovena koncentrace dusitanů u vzorku a to dosazením hodnoty absorbance do rovnice kalibrační křivky.

Tab. 6 – Příprava kalibračních roztoků pro stanovení dusitanů

$C_{\text{dusitan}} [\text{mg.l}^{-1}]$	$V_{\text{pracovní roztok}} [\text{ml}]$
0,8	20
0,6	15
0,4	10
0,2	5
0,12	3
0,08	2
0,04	1
0,00	0

### 3.3.17 Stanovení koncentrace aminů ve výluhu

Ve výluhu byla stanovena koncentrace aminů pomocí destilačního testu (viz 3.3.11). Vzhledem k provedené stabilizaci a výluhovému testu ale bylo předpokládáno přibližně 30násobné snížení koncentrace aminů v odpadu. Z tohoto důvodu byla destilace a následná titrace mírně upravena. Do destilace bylo dávkováno 6krát vyšší množství vzorku než původně (60 ml) a koncentrace kyseliny, ve které byl kondenzát jímán, byla 20krát nižší ( $0,125 \text{ mol.l}^{-1}$ ). Z důvodu nižší koncentrace HCl na jímání byla snížena koncentrace roztoku NaOH použitého k titraci taktéž 20krát ( $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ ). Samotná titrace a vyhodnocení výsledků probíhala stejným postupem jako v 3.3.1.

### 3.3.18 Testování mikrobiologické rozložitelnosti odpadu

Jako poslední možnost zneškodnění odpadu byl odzkoušen jeho rozklad pomocí mikroorganismů aktivovaného kalu z ČOV Malenovice. Zkouška byla provedena podle normy ČSN ISO 7827, dále byla provedena i zkouška s větší sušinou aktivovaného kalu. Nejprve bylo připraveno biomédium, které bylo použito jak k rozmíchání kalu po centrifugaci, tak k naplnění děliček, ve kterých test probíhal. Vzhledem k tomu, že test probíhá v celkem

sedmi děličkách o objemu 2 000 ml, biomédia je třeba připravit přes 14 l. Postup přípravy 1 litru biomédia je popsán v Tab. 7.

Tab. 7 – Postup přípravy 1 litru biomédia

Složka	Objem [ml]
MgSO <sub>4</sub>	1
CaCl <sub>2</sub>	1
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	1
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5
Fosfátový pufr	20
Stopové prvky	1
Destilovaná voda	971

Následně byl připraven zásobní roztok aktivovaného kalu o sušině přibližně 5 g.l<sup>-1</sup>. Tento roztok byl pak dávkován v příslušném objemu jako inokulum do každé děličky.

Bylo připraveno 7 děliček o objemu 2 000 ml, 4 na zkoušku podle normy ISO 7827, 3 na zkoušku s větší sušinou aktivovaného kalu. Vzorek byl přidáván do děličky pipetou, ostatní složky pak odměrným válcem o objemu 500 ml. Po nadávkování všech složek byla na děliče vyznačena ryska pro objem 2 000 ml. Po tuto rysku byla směs pravidelně doplňována destilovanou vodou.

Tab. 8 – Dávkování složek do testu s nižší sušinou AK

Dělička	Vzorek	V <sub>vzorek</sub> [ml]	V <sub>biomédium</sub> [ml]	Inokulum [ml]
1	Slepý pokus	0,8 ml H <sub>2</sub> O	1 987	12
2	Glukosa (standard)	0,8 ml H <sub>2</sub> O	1 987	12
3	Odpad bez úpravy pH	0,8	1 987	12
4	Odpad s úpravou pH	0,8	1 987	12

Dávkovaný objem vzorku byl volen tak, aby koncentrace TOC v děliče byla přibližně 40 mg.l<sup>-1</sup>, objem zásobního roztoku byl volen takový, aby v baňce byl aktivovaný kal o přibližné sušině 30 mg.l<sup>-1</sup>.

Tab. 9 – Dávkování složek do testu s vyšší sušinou AK

Dělička	Vzorek	V <sub>vzorek</sub> [ml]	V <sub>biomédium</sub> [ml]	Inokulum [ml]
5	Slepý pokus	4 ml H <sub>2</sub> O	1 596	400
6	Odpad bez úpravy pH	4	1 596	400
7	Odpad s úpravou pH	4	1 596	400

Dávkovaný objem vzorku byl volen tak, aby koncentrace TOC v děličce byla přibližně 200 mg.l<sup>-1</sup>, objem zásobního roztoku aktivovaného kalu (inokula) byl volen takový, aby v baňce byl aktivovaný kal o přibližné sušině 1 000 mg.l<sup>-1</sup>.

Po nadávkování všech složek do děličky bylo zapnuto provzdušňování, které bylo připojeno ke spodní části každé děličky pomocí silikonové hadice. Na počátku a konci testu byla změřena hodnota pH, která byla orientačně sledována i v průběhu pokusu a dále na konci testu byla zjištěna sušina aktivovaného kalu. Počáteční hodnota sušiny aktivovaného kalu byla stanovena u zásobního roztoku přibližné koncentrace 5 g.l<sup>-1</sup>, hodnoty sušiny aktivovaného kalu v jednotlivých děličkách byly následně dopočítány podle přesné hodnoty sušiny aktivovaného kalu v zásobním roztoku. Dále byly v pravidelných intervalech přibližně 24 hodin odebírány vzorky na stanovení TOC ve vzorku pomocí analyzátoru uhlíku Shimadzu. Odebrané vzorky pro stanovení TOC je nutno do analýzy uchovávat zmrazené a před analýzou je nutná jejich filtrace přes filtrační papír několikrát promytý vroucí destilovanou vodou. Samotné vyhodnocení probíhá tak, že od hodnoty TOC pro daný vzorek v určitém čase se odečte hodnota slepého pokusu v příslušném čase, čímž získáme aktuální koncentraci TC ve vzorku. Pro názornost lze ještě hodnoty koncentrací TOC přepočítat na procento z počáteční hodnoty pokusu a výsledky uvést graficky.

Nakonec byl odebrán vzorek po rozkladu a zdestilován pro zjištění koncentrace aminů. Do destilace bylo odebráno 100 ml vzorku (s ohledem na naředění na počátku pokusu), destilát byl jímán do HCl o koncentraci 0,025 mol.l<sup>-1</sup> a následně byl kvantitativně převeden do 250 ml odměrné baňky, doplněn po rysku a promíchán. Do titrace, která byla prováděna roztokem NaOH o koncentraci přibližně 0,01 mol.l<sup>-1</sup>, odebráno 25 ml vzorku. Odměrný roztok NaOH byl následně standardizován na hydrogenftalát draselný.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Výsledkovou část je možné rozdělit do dvou hlavních částí, a to analýzu odpadu a popílku a samotné řešení stabilizace/solidifikace.

### 4.1 Analýza odpadu a popílku

#### 4.1.1 Kapalný odpad

Jako první byla u odpadu provedena konduktometrická titrace, kterou byla u odpadu zjištěna koncentrace silné a slabé kyseliny a celková kyselost odpadu. Výsledky těchto konduktometrických titrací jsou uvedeny v Tab. 10.

Tab. 10 – Charakter odpadu

Ukazatel	Hodnota dle původce	Hodnota
Celková kyselost [mol.l <sup>-1</sup> ]	-----	2,83 ± 0,07
Koncentrace slabé kyseliny [mol.l <sup>-1</sup> ]	2,02 ± 0,30	2,50 ± 0,06
Koncentrace silné kyseliny [mol.l <sup>-1</sup> ]	-----	0,32 ± 0,01
CHSK [g.l <sup>-1</sup> ]	16,4 ± 1,64	358,5 ± 27,2
pH [1]	1,01 ± 0,05	~2,3
TOC [g.l <sup>-1</sup> ]	-----	92,99
c <sub>N</sub> destilace [mol.l <sup>-1</sup> ]	-----	2,56 ± 0,01

V případě hodnoty CHSK se jedná o průměrný výsledek ze 4 stanovení, hodnota ± je interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 %. Ostatní hodnoty jsou vyjádřeny průměrem výsledků z 2 titrací s ± hodnotou intervalu spolehlivosti na hladině významnosti 95 %.

Koncentrace slabé kyseliny vyjadřuje koncentraci aminů v odpadu, koncentrace silné kyseliny pak vyjadřuje koncentraci H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, do které byly plyny jímány. Jde tedy o nevyčerpanou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Další ukazatele, jako například obsah jednotlivých vybraných prvků v odpadu, byly součástí dokumentace obdržené při dodání odpadu firmou. Tato část sloužila zejména pro kontrolu uvedených ukazatelů (např. u hodnoty c<sub>N</sub>, CHSK a pH), hodnoty koncentrace silné kyseliny a celkové kyselosti v dokumentaci udány nebyly.



#### 4.1.2 Popílek

U popílku bylo zjišťováno velké množství ukazatelů. Nejprve byla stanovena sušina popílku a ztráta žiháním. Sušina u pracovního vzorku popílku byla  $98,81 \pm 0,15$  %. Hodnoty ztráty žiháním jsou uvedeny v Tab. 11.

Tab. 11 – Ztráta žiháním popílku pro různé teploty

Teplota [°C]	Ztráta žiháním [%]
550	$4,78 \pm 0,30$
800	$16,35 \pm 4,10$
1 000	$26,31 \pm 0,44$

Hodnoty ztráty žiháním při dané teplotě jsou průměrné hodnoty získané z 2 hodnot s  $\pm$  hodnotou intervalu spolehlivosti na hladině významnosti 95 %.

Dále byla provedena XRF analýza sloužící k vymezení prvků, které budou následně sledovány ve výluhu ze solidifikátu. Analýzou pomocí XRF spektrometru byly zjištěny obsažené prvky, z nichž ty, které jsou uvedeny ve vyhlášce 294/2005 Sb., byly následně sledovány ve výluhu z popílku a ve výluzích ze solidifikátu. Hodnoty koncentrací těchto prvků proto byly porovnávány právě s limitními koncentracemi udanými v této vyhlášce, a to konkrétně pro třídu vyluhovatelnosti IIa.

Výsledky výluhového testu jsou uvedeny v Tab. 12.

Tab. 12 – Charakterizace výluhu z popílku

Ukazatel	Výluh	Limit dle 294/2005 Sb.
Pb [mg.l <sup>-1</sup> ]	4,915 ± 0,85	5,0
Sb [mg.l <sup>-1</sup> ]	< 0,5 ± 6,12	0,5
Cr [mg.l <sup>-1</sup> ]	0,112 ± 5,94	7,0
Zn [mg.l <sup>-1</sup> ]	2,510 ± 0,28	20,0
Cu [mg.l <sup>-1</sup> ]	0,022 ± 1,16	10,0
Cd [mg.l <sup>-1</sup> ]	< 0,01 ± 1,39	0,5
Hg [mg.l <sup>-1</sup> ]	1,5.10 <sup>-3</sup> ± 4,22	0,2
pH [1]	12,6	> 6
Rozpuštěné látky [g.l <sup>-1</sup> ]	31,44 ± 1,28	8,00
Alkalita [mol.l <sup>-1</sup> ]	(28,01 ± 0,73).10 <sup>-3</sup>	-----

Koncentrace stanovovaných kovů jsou uvedeny s hodnotou ±, která vyjadřuje relativní směrodatnou odchylku v %. Hodnota koncentrace rozpuštěných látek je průměrná, získaná z 2 hodnot ± interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 %. Hodnota alkality je získaná z 2 hodnot konduktometrických titrací ± interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 %.

Jak lze vidět z Tab. 12, jediným parametrem přesahujícím limitní hodnotu pro třídu vyluhovatelnosti IIa je koncentrace rozpuštěných látek. Tento ukazatel by proto měl být nějak upraven. Limitní hodnotě se navíc blíží koncentrace Pb. Ostatní ukazatele splňují podmínky udané ve vyhlášce 294/2005 Sb..

## 4.2 Úpravy odpadu před solidifikací

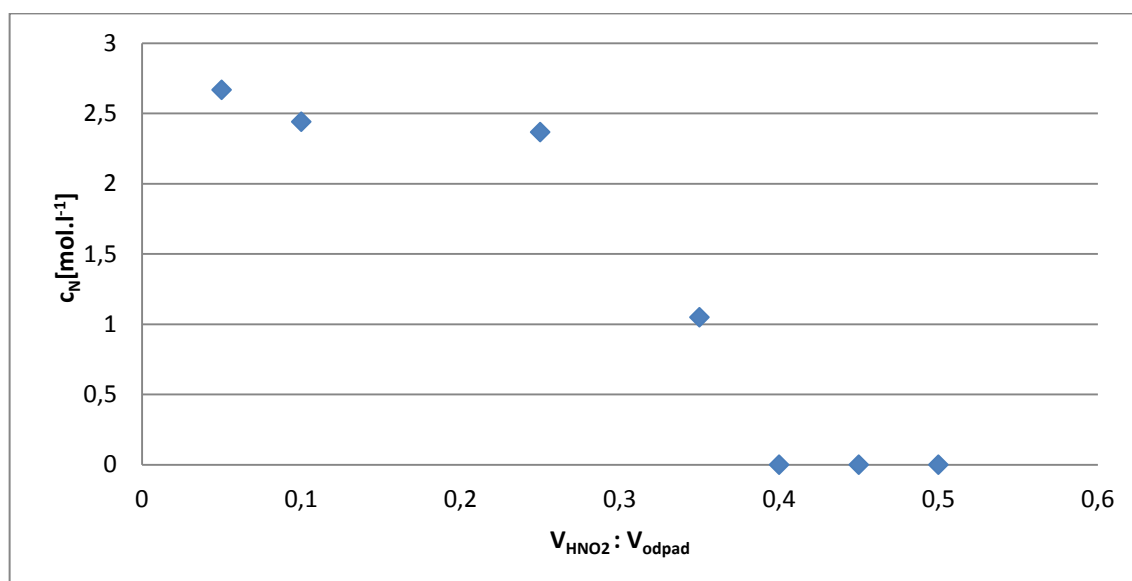
### 4.2.1 Oxidace aminů kyselinou dusitou

Bylo odzkoušeno několik dávkování přísadků HNO<sub>2</sub>, jejichž přehled je uveden v Tab. 13. Po destilaci reakční směsi a následné konduktometrické titraci byla zjištěna koncentrace aminů v odpadu. Výsledné koncentrace aminů pro jednotlivé přísadky HNO<sub>2</sub> jsou uvedeny v Tab. 13, pro názornost jsou výsledky znázorněny též graficky na Obr. 2.

Tab. 13 – Koncentrace aminů v odpadu upraveném  $\text{HNO}_2$ 

Vzorek č.	$\text{HNO}_2$ : odpad [%]	$c_N$ [ $\text{mol.l}^{-1}$ ]
1	50	0
2	45	0
3	40	0
4	35	$1,05 \pm 0,19$
5	25	$2,37 \pm 1,26$
6	10	$2,44 \pm 0,06$
7	5	$2,67 \pm 0,19$

Hodnoty koncentrací jsou získané z 2 hodnot titračního stanovení hodnot  $\pm$  interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 %. Pokud není interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 % uveden, jedná se o hodnotu získanou jedinou titrací.

Obr. 2 – Závislosti koncentrace aminů v odpadu na přidavku  $\text{HNO}_2$ 

Z Obr. 2 je tedy patrné, že koncentrace aminů v destilátu se snižovala s rostoucím přidavkem  $\text{HNO}_2$ . Objem  $\text{HNO}_2$ , který zajistí nulovou koncentraci organického dusíku je okolo množství 0,4 objemu odpadu. Toto množství zajistí bezpečnou oxidaci všech aminů obsažených ve vzorku, při úpravě odpadu tímto postupem před S/S by tedy nemělo docházet k uvolňování aminů a vzniku zápachu.

#### 4.2.2 Tvorba kyseliny dusité přímo v reakční směsi

Poté, co bylo zjištěno, že koncentraci aminů lze snížit přidavkem  $\text{HNO}_2$ , byla testována možnost tvorby kyseliny dusité přímo v odpadu, protože kyselina dusitá byla pro naše potřeby připravována z dusitanu draselného a kyseliny sírové. Byl odzkoušen přidavek dusitanu odpovídající 50 % molárnímu nadbytku  $\text{KNO}_2$  ve směsi. Pro jeden pokus byla tato směs navíc okyselená, toto okyselení bylo provedeno přidáním  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Vzorek č. 1 byl tedy odpad s přidavkem 3,6 g  $\text{KNO}_2$ , vzorek č. 2 pak odpad okyselený 3,5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s přidavkem 3,6 g  $\text{KNO}_2$ . Jak lze vidět v Tab. 14, výsledná koncentrace aminů v obou vzorcích je přibližně stejná, navíc odpovídá koncentraci aminů v samotném neupraveném odpadu. Touto reakcí tedy nedošlo ke snížení koncentrace aminů v destilátu, tudíž tato úprava by byla pro provedení S/S bezvýznamná, aminy by se i nadále uvolňovaly. Reakce zřejmě neprobíhala z důvodu nedostatečné rozpustnosti dusitanu v odpadu, resp. okyseleném odpadu.

Tab. 14 – Koncentrace aminů v odpadu po úpravě pomocí  $\text{KNO}_2$

Vzorek	$c_N [\text{mol.l}^{-1}]$
1 – bez okyselení	$2,50 \pm 0,06$
2 – s okyselením	$2,47 \pm 0,11$

Hodnoty koncentrace aminů v odpadu po úpravě pomocí  $\text{KNO}_2$  jsou průměrné hodnoty získané z 2 hodnot titračního stanovení  $\pm$  interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 %.

#### 4.2.3 Oxidace kyselinou dusičnou

Další snahou bylo nahradit nestálou kyselinou dusitou rozšířenější kyselinou dusičnou. Kyselina dusičná byla přidávána přímo do odpadu a to buď samotná, nebo s kyselinou chlorovodíkovou jako katalyzátorem. Výsledné koncentrace aminů jsou uvedeny v Tab. 15.

Tab. 15 – Koncentrace aminů v odpadu po reakci s  $\text{HNO}_3$

Činidla	$V_{\text{HNO}_3} [\text{ml}]$	$V_{\text{HCl}} [\text{ml}]$	$c_N [\text{mol.l}^{-1}]$
$\text{HNO}_3$	1,5	0	$2,66 \pm 0,01$
$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$	4,5	1,5	2,57

Hodnoty koncentrace aminů v odpadu po úpravě pomocí  $\text{HNO}_3$  jsou průměrné hodnoty získané z 2 hodnot titračního stanovení  $\pm$  interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 %. Pokud není interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 % uveden, jedná se o hodnotu získanou jedinou titrací.

Přidáním kyseliny dusičné tedy nebylo dosaženo žádného snížení koncentrace aminů oproti koncentraci aminů v samotném odpadu. Koncentrace aminů v odpadu byly i po přidavku kyseliny dusičné, resp. kyselin dusičné a chlorovodíkové přibližně stejné jako koncentrace aminů v neupraveném odpadu.

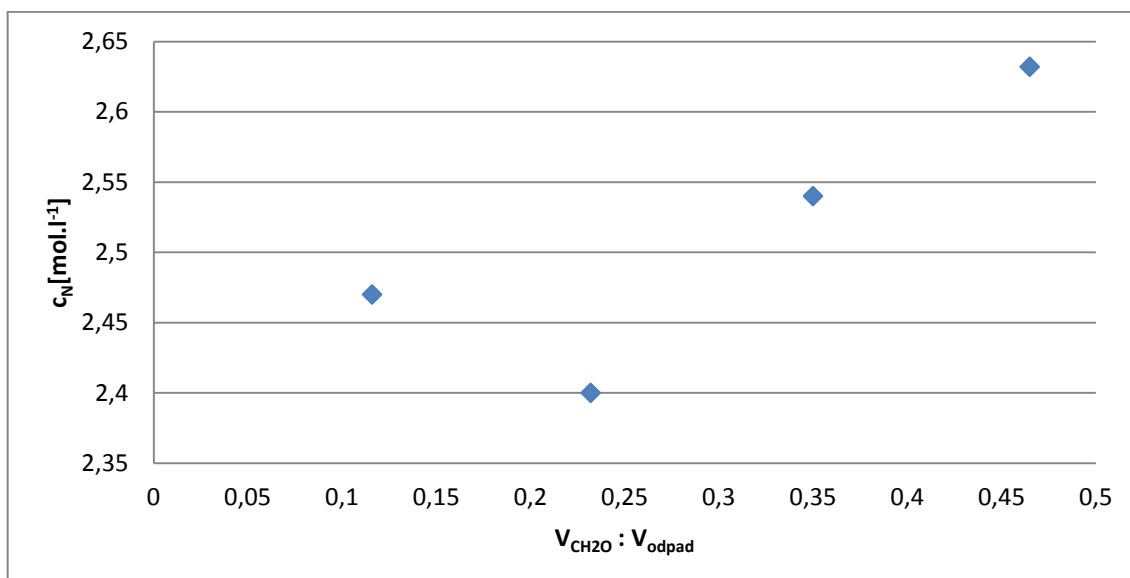
#### 4.2.4 Přídavek formaldehydu

Další možnou úpravou byl přídavek formaldehydu k odpadu. Bylo odzkoušeno několik přídavků formaldehydu do odpadu a to v poměru 0,11 – 0,46 formaldehydu:odpadu. Výsledné koncentrace jsou uvedeny v Tab. 16 a pro názornost jsou graficky znázorněny na Obr. 3.

Tab. 16 – Koncentrace aminů v odpadu po přidavku  $\text{CH}_2\text{O}$

Vzorek č.	$\text{CH}_2\text{O}$ : odpad [%]	$c_N$ [ $\text{mol.l}^{-1}$ ]
1	46,5	$2,68 \pm 0,01$
2	35,0	$2,54 \pm 0,08$
3	23,2	$2,41 \pm 0,13$
4	11,6	$2,47 \pm 0,04$

Hodnoty koncentrace aminů v odpadu po úpravě pomocí  $\text{CH}_2\text{O}$  jsou průměrné hodnoty získané z 2 hodnot titračního stanovení  $\pm$  interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 %. Jak lze vidět v Tab. 16 koncentrace aminů u všech vzorků byla opět přibližně stejná jako koncentrace aminů v neupraveném odpadu.

Obr. 3 – Závislost koncentrace aminů v odpadu na přídatku  $\text{CH}_2\text{O}$ 

Dále byly provedeny zkoušky s formaldehydem v poměru 1:0,35(odpad:formaldehyd), kdy byla směs ponechána reakci po dobu 1, 2 a 3 dnů. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 17.

Tab. 17 – závislost koncentrace aminů v odpadu po úpravě  $\text{CH}_2\text{O}$  na době reakce

Vzorek č.	Čas [den]	$c_{\text{N}} [\text{mol.l}^{-1}]$
1	1	$2,54 \pm 0,08$
2	2	$2,38 \pm 0,05$
3	3	2,64

Hodnoty koncentrace aminů v odpadu po úpravě pomocí  $\text{CH}_2\text{O}$  jsou průměrné hodnoty získané z 2 hodnot titračního stanovení  $\pm$  interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 %. Pokud není interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 % uveden, jedná se o hodnotu získanou jedinou titrací.

Z uvedených výsledků je tedy patrné, že použití formaldehydu nevede ke snížení koncentrace aminů v odpadu a tudíž je jako řešení úpravy odpadu před S/S nepoužitelné. Je možné, že formaldehyd reagoval, ale pouze za vytvoření sekundárního či terciárního aminu.

#### 4.2.5 Přídavek dalších oxidačních činidel

Jako další oxidační činidla byly použity  $\text{NaIO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$  a  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Tato oxidační činidla byla odzkoušena bez okyselení i s okyselením provedeným pomocí  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Výsledné koncentrace aminů v upraveném odpadu jsou uvedeny v Tab. 18.

Tab. 18 – Koncentrace aminů v odpadu po přidavku oxidačních činidel

Oxidační činidlo:	$c_N$ [mol.l <sup>-1</sup> ]	$c_N$ [mol.l <sup>-1</sup> ]
	Bez okyselení	S okyselením
<b>NaIO<sub>3</sub></b>	2,67	2,53
<b>KClO<sub>3</sub></b>	2,66	2,47
<b>KMnO<sub>4</sub></b>	2,31	0,74 ± 0,19
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	2,68 ± 0,06	2,50

Hodnoty koncentrace aminů v odpadu po úpravě pomocí dalších oxidačních činidel jsou průměrné hodnoty získané z 2 hodnot titračního stanovení ± interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 %. Pokud není interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 % uveden, jedná se o hodnotu získanou jedinou titrací.

Jak je zřejmé z Tab. 18 přidavek samotného oxidačního činidla nemá žádný nebo má velmi malý vliv na snížení koncentrace aminů v destilátu. Jediného mírného snížení koncentrace aminů bylo dosaženo při použití KMnO<sub>4</sub>, navíc i toto snížení je poměrně nízké, přibližně 10%. Po okyselení odpadu se účinnost oxidačních činidel zlepšila pouze u KMnO<sub>4</sub>, kdy došlo ke snížení koncentrace aminů na přibližně 30% původní hodnoty. U ostatních oxidačních činidel byla hodnota koncentrace aminů po úpravě srovnatelná s koncentrací aminů v neupraveném odpadu. Bylo by tedy zřejmě možné použít manganistan jako oxidační činidlo, zoxidování zbylých 30 % aminů by bylo zřejmě jen otázkou vyřešení vhodného poměru odpadu, použitého manganistanu a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Hledání vhodného poměru ale nebylo po korespondenci s dodavatelem odpadu provedeno. Důvodem bylo to, že dodavatel nemá odpadní manganistan a tudíž tuto možnost zamítl.

#### 4.2.6 Přídavek sorbentů

Možnosti sorpce byly testovány s 3 druhy sorbentů a to bentonitem, aktivním uhlím a zeolitem. Sorbentů bylo přidáno 40 % vůči odpadu, u zeolitu byla navíc odzkoušena i vyšší dávka (60%). Výsledné koncentrace aminů v odpadu po úpravě sorbentem jsou uvedeny v Tab. 19.

Tab. 19 – Koncentrace aminů v odpadu po přidavku sorbentů

Druh sorbentu	Množství sorbentu [%]	$c_N$ [mol.l <sup>-1</sup> ]
Bentonit	40,0	2,56
Aktivní uhlí	40,0	2,45
Zeolit	40,0	2,58 ± 0,02
	60,0	2,48 ± 0,03

Hodnoty koncentrace aminů v odpadu po úpravě pomocí sorbentů jsou průměrné hodnoty získané z 2 hodnot titračního stanovení ± interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 %. Pokud není interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 % uveden, jedná se o hodnotu získanou jedinou titrací.

Podle výsledků uvedených v Tab. 19 lze konstatovat, že vybrané sorbenty nelze využít k úpravě odpadu před S/S, protože by nedošlo k odstranění aminů.

#### 4.2.7 Sorpce na piliny

Piliny byly využity jako další, volně dostupný odpadní sorbent. Nejprve bylo provedeno porovnání účinnosti odstranění aminů z odpadu v závislosti na druhu pilin a postupu destilace. Byly odzkoušeny piliny dřevěné a piliny z dřevotřísky a dále destilace s pilinami a destilace bez pilin, kdy byly piliny přefiltrovány. Všechny reakce byly provedeny s pilinami v množství 10 % vůči odpadu, doba interakce pilin s odpadem byla 1 den. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 20.

Tab. 20 – Vliv druhu pilin a postupu destilace na koncentraci aminů

Typ pilin	$c_N$ [mol.l <sup>-1</sup> ]	
	S filtrací	Bez filtrace
Dřevo	2,51 ± 0,01	2,62 ± 0,12
Dřevotříska	2,52 ± 0,02	2,34 ± 0,02

Hodnoty koncentrace aminů v odpadu po úpravě pomocí pilin jsou průměrné hodnoty získané z 2 hodnot titračního stanovení ± interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 %.



Jak je vidět z Tab. 20, jediného snížení bylo dosaženo u pilin s dřevotřísky a i toto snížení je poměrně malé.

Další pokusy byly prováděny již jen s pilinami z dřevotřísky, které jsou také nebezpečným odpadem. Byla odzkoušena účinnost sorpce aminů z odpadu v závislosti na dávce pilin. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 21.

Tab. 21 – Koncentrace aminů v odpadu v závislosti na přídávku pilin

Přídavek [%]	$c_N$ [mol.l <sup>-1</sup> ]
10	2,34 ± 0,11
20	2,53 ± 0,04
30	2,52 ± 0,05
40	2,49 ± 0,08
60	2,49 ± 0,17

Hodnoty koncentrace aminů v odpadu po úpravě pomocí pilin jsou průměrné hodnoty získané z 2 hodnot titračního stanovení ± interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 %. Podle Tab. 21 tedy ani v případě použití většího množství pilin nedošlo k významnému snížení koncentrace aminů v upraveném odpadu.

Dále byly odzkoušeny různé poměry množství odpadu k množství pilin a to i v závislosti na době interakce mezi odpadem a pilinami. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 22.

Tab. 22 – Vliv přídávku pilin a doby interakce na koncentraci aminů v odpadu

Přídavek [%]	$c_N$ [mol.l <sup>-1</sup> ]		
	1 den	3 dny	7 dní
20	2,53 ± 0,04	2,59 ± 0,09	2,56 ± 0,08
30	2,52 ± 0,05	2,41 ± 0,15	2,37 ± 0,02
40	2,49 ± 0,08	2,37 ± 0,09	2,54 ± 0,08

Hodnoty koncentrace aminů v odpadu po úpravě pomocí pilin jsou průměrné hodnoty získané z 2 hodnot titračního stanovení ± interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 %. Z Tab. 22 je tedy zřejmé, že ani doba interakce mezi pilinami a odpadem nemá výrazný vliv na účinnost odstranění aminů z odpadu.

Poslední zkoušenou možností sorpce na piliny byla několikanásobná sorpce, kdy se po 24 hodinách vyměňovaly piliny za nové. Množství pilin bylo voleno 10 % vůči odpadu. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 23

Tab. 23 – Koncentrace aminů v odpadu po několikanásobné sorpci

Počet filtrací	$c_N$ [mol.l <sup>-1</sup> ]
1	2,52 ± 0,02
2	2,42 ± 0,13
3	2,63 ± 0,10

Hodnoty koncentrace aminů v odpadu po úpravě pomocí pilin jsou průměrné hodnoty získané z 2 hodnot titračního stanovení ± interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 %. Z Tab. 23 je tedy zřejmé, že ani několikanásobná sorpce nevedla ke snížení koncentrace aminů v odpadu.

Nebylo tedy nalezeno žádné účinné řešení odstranění aminů z odpadu za použití pilin.

#### 4.2.8 Tvorba komplexů

Pro vyzkoušení tvorby komplexů a jejich stability byly zvoleny jako ligandy ionty Cu<sup>2+</sup> a Co<sup>2+</sup>, a to z důvodu nejvyšší stability těchto komplexů. Výsledné koncentrace aminů v takto upraveném odpadu jsou uvedeny v Tab. 24.

Tab. 24 – Koncentrace aminů v odpadu po přidavku komplexačních činidel

Činidlo	$c_N$ [mol.l <sup>-1</sup> ]
CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	2,53 ± 0,12
CoSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	2,50 ± 0,03

Hodnoty koncentrace aminů v odpadu po úpravě pomocí tvorby komplexů jsou průměrné hodnoty získané z 2 hodnot titračního stanovení ± interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 %. Z

Tab. 24 je tedy zřejmé, že přidáním činidel nedochází k tvorbě komplexů nebo jsou tyto komplexy nestabilní a při neutralizaci odpadu vlivem přidavku NaOH do destilace se tyto komplexy rozkládají. Využití komplexotvorných reakcí pomocí těchto činidel tedy není

možné, a protože tyto činidla tvoří nejstabilnější komplexy, lze úplně vyloučit možnost tvorby komplexů.

#### 4.2.9 Reakce odpadu s chlorovanými uhlovodíky

Byla sledována koncentrace aminů v destilátu, který byl před destilací ponechán reakci s chlorovaným uhlovodíkem, v našem případě chlorbenzenem a v druhém pokusu 1,2-dichlorbenzenem. V Tab. 25 jsou uvedeny výsledky těchto pokusů.

Tab. 25 – Koncentrace aminů v odpadu po přidavku chlorovaných uhlovodíků

Chlorovaný uhlovodík	$c_N$ [mol.l <sup>-1</sup> ]
Chlorbenzen	2,75 ± 0,03
1,2-dichlorbenzen	2,63 ± 0,24

Hodnoty koncentrace aminů v odpadu po úpravě pomocí chlorovaných uhlovodíků jsou průměrné hodnoty získané z 2 hodnot titračního stanovení ± interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 %.

Při tomto pokusu byla koncentrace aminů v destilátu vyšší než jejich koncentrace v samotném odpadu. Toto bylo zřejmě způsobeno těkavostí chlorovaných uhlovodíků, kdy nezreagovaný podíl uhlovodíku byl nejspíše předestilován spolu s aminy. Z tohoto důvodu byla provedena zkušební S/S, která sloužila ke zjištění, zda předestilovaný podíl slabé kyseliny byl způsoben aminy, nebo chlorovaným uhlovodíkem. V průběhu S/S došlo ke vzniku silného zápachu, který byl stejný jako při S/S neupraveného odpadu, solidifikát navíc zapáchal i po chlorbenzenu, resp. 1,2-dichlorbenzenu. Reakce s chlorovanými uhlovodíky tedy nebyla potvrzena a jejich využití při S/S odpadu bylo tímto vyloučeno.

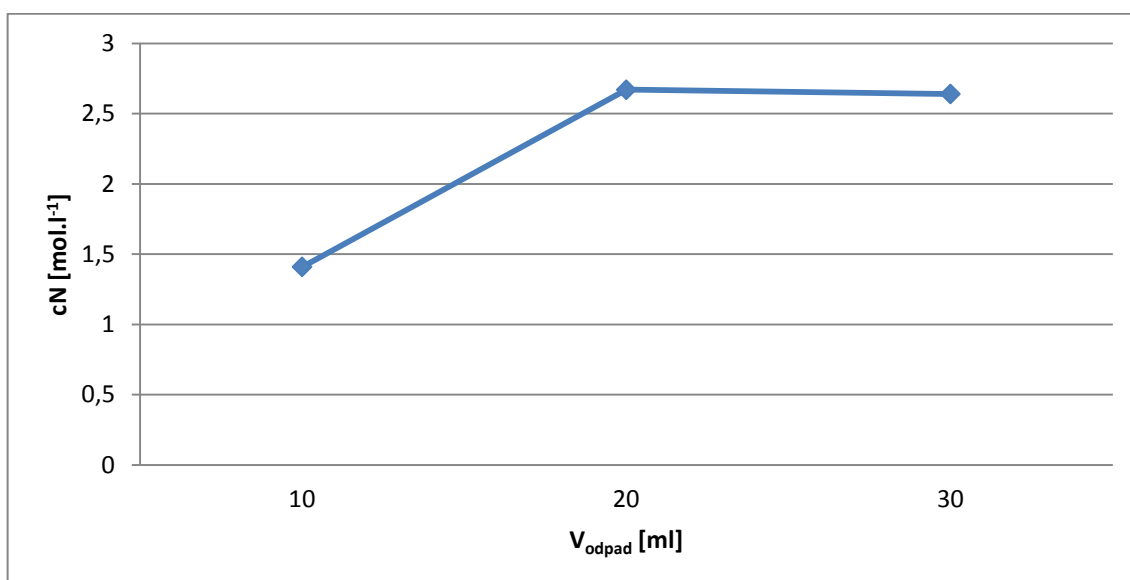
#### 4.2.10 Využití iontoměníčů

Využití iontoměníčů k odstranění aminů bylo popsáno v odborné literatuře, proto byl vyzkoušen i tento způsob. Problémem bylo, že koncentrace aminů v odpadu, který je předmětem této diplomové práce, byla řádově 3krát vyšší než odpadu, který byl předmětem článku. Byla sestavena kolona, kterou byl odpad propouštěn, koncentrace aminů ve vzorcích po propuštění kolonou lze vidět v Tab. 26.

Tab. 26 – Koncentrace aminů v odpadu při použití iontoměniče

Vzorek číslo:		$c_N$ [mol.l <sup>-1</sup> ]
1	0 – 10	1,41 ± 0,06
2	10 – 20	2,67 ± 0,10
3	20 – 30	2,64

Hodnoty koncentrace aminů v odpadu při použití iontoměničů jsou průměrné hodnoty získané z 2 hodnot titračního stanovení ± interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 %. Pokud není interval spolehlivosti na hladině významnosti 95 % uveden, jedná se o hodnotu získanou jedinou titrací.



Obr. 4 – Průniková křivka při použití katexu

V koloně bylo celkem 20 g katexu, výška kolony byla 15,5 cm. Z výsledků uvedených v Tab. 26 a na Obr. 4 je zřejmé, že těchto 20 g tedy bylo schopno snížit koncentraci aminů v prvních 10 ml protékajícího odpadu přibližně na polovinu. Lze tedy usuzovat, že k úplnému vyčištění odpadu by bylo potřeba přibližně 4násobné množství katexu než samotného odpadu. Toto je samozřejmě v praxi nereálné a navíc by stejně bylo nutné následně určitým způsobem zneškodnit samotný katex.

### 4.3 Stabilizace/solidifikace odpadu

Byly vytvořeny 3 dvojice těles, jedna dvojice z destilované vody a popílku, druhá z neupraveného odpadu a popílku a třetí z odpadu upraveného kyselinou dusitou a popílku. Následně bylo sledováno několik ukazatelů ve výluzích z těchto těles a to po 7 a 28 dnech tuhnutí.

#### 4.3.1 Výsledky vyluhovacích testů po 7 dnech tuhnutí

Po 7 dnech tuhnutí těles byly provedeny vyluhovací testy s jedním tělesem jen z destilované vody a popílku, s jedním tělesem z neupraveného odpadu a popílku a jedním tělesem z popílku a odpadu upraveného pomocí  $\text{HNO}_2$ . Sledované ukazatele u výluhů jsou uvedeny v Tab. 27.

Tab. 27 – Ukazatele ve výluzích solidifikátů po 7 dnech tuhnutí

Ukazatel	Slepý pokus	Neupravený odpad	Upravený odpad	Limit
<b>Rozpuštěné látky [g.l<sup>-1</sup>]</b>	<b>15,13 ± 2,64</b>	<b>19,42 ± 3,87</b>	<b>16,10 ± 2,97</b>	8
<b>pH [1]</b>	12,16	10,70	9,53	> 6
<b>c<sub>N</sub> [mol.l<sup>-1</sup>]</b>	0	(2,71 ± 0,06).10 <sup>-2</sup>	(3,26 ± 0,62).10 <sup>-2</sup>	-----
<b>c<sub>dusitan</sub> [mg.l<sup>-1</sup>]</b>	0,077	0,185	17,8	-----
<b>TOC [g.l<sup>-1</sup>]</b>	5,95.10 <sup>-3</sup>	1,695	2,057	-----
<b>Pb [mg.l<sup>-1</sup>]</b>	<b>5,054 ± 0,26</b>	<0,05 ± 3,07	<0,05 ± 1,56	5,0
<b>Sb [mg.l<sup>-1</sup>]</b>	<0,5 ± 1,98	<0,5 ± 2,61	<b>0,807 ± 0,32</b>	0,5
<b>Cr [mg.l<sup>-1</sup>]</b>	0,074 ± 1,18	0,112 ± 1,82	0,055 ± 5,97	7,0
<b>Zn [mg.l<sup>-1</sup>]</b>	2,585 ± 0,40	<0,05 ± 4,40	<0,05 ± 0,66	20,0
<b>Cu [mg.l<sup>-1</sup>]</b>	<0,01 ± 0,97	<0,01 ± 0,89	<0,01 ± 18,83	10,0
<b>Cd [mg.l<sup>-1</sup>]</b>	<0,01 ± 1,36	<0,01 ± 2,59	0,058 ± 2,56	0,5
<b>Hg [mg.l<sup>-1</sup>]</b>	1,89.10 <sup>-3</sup> ± 0,0	1,572.10 <sup>-2</sup>	5,20.10 <sup>-3</sup>	0,2

Stanovené koncentrace kovů jsou uvedeny s hodnotou  $\pm$ , která vyjadřuje relativní směrodatnou odchylku v %.

Z Tab. 27 je zřejmé, že ze sledovaných kovů překročily limit uvedený ve vyhlášce 294/2005 Sb. jen antimon u výluhu z tělesa z upraveného odpadu a olovo u tělesa z popílku a vody. Limitní hodnoty jsou pro třídu vyluhovatelnosti IIa. Také ostatní sledované ukazatele vyhovují těmto limitům, až na koncentraci rozpuštěných látek ve výluhu. Tato koncentrace totiž ve výluhu ze solidifikátu odpadu upraveného HNO<sub>2</sub> překračuje uvedenou limitní hodnotu 2 krát, u výluhu ze solidifikátu neupraveného odpadu ještě více.

#### 4.3.2 Výsledky vyluhovacích testů po 28 dnech tuhnutí

Obdobně jako v bodě 4.3.1 i po 28 dnech tuhnutí těles byly provedeny vyluhovací testy s jedním tělesem jen z vody a popílku, s jedním tělesem z neupraveného odpadu a popílku a jedním tělesem z popílku a odpadu upraveného pomocí HNO<sub>2</sub>. Sledované ukazatele u výluhů jsou uvedeny v Tab. 28.

Tab. 28 – Ukazatele ve výluzích solidifikátů po 28 dnech tuhnutí

Ukazatel	Slepý pokus	Neupravený odpad	Upravený odpad	Limit
<b>Rozpuštěné látky [g.l<sup>-1</sup>]</b>	<b>21,14 ± 1,02</b>	<b>22,27 ± 1,82</b>	<b>16,49 ± 0,28</b>	8
<b>pH [1]</b>	11,64	10,50	9,56	> 6
<b>c<sub>N</sub> [mol.l<sup>-1</sup>]</b>	0	(2,38 ± 0,57).10 <sup>-2</sup>	(3,18 ± 0,02).10 <sup>-2</sup>	-----
<b>c<sub>dusitan</sub> [mg.l<sup>-1</sup>]</b>	0,061	0,060	13,0	-----
<b>TOC [g.l<sup>-1</sup>]</b>	7,01.10 <sup>-3</sup>	1,537	2,005	-----
<b>Pb [mg.l<sup>-1</sup>]</b>	0,220 ± 4,22	<0,05 ± 10,11	0,050 ± 3,56	5,0
<b>Sb [mg.l<sup>-1</sup>]</b>	<0,5 ± 1,36	<0,5 ± 1,03	<0,5 ± 1,43	0,5
<b>Cr [mg.l<sup>-1</sup>]</b>	0,080 ± 1,46	0,106 ± 3,22	0,035 ± 8,22	7,0
<b>Zn [mg.l<sup>-1</sup>]</b>	0,196 ± 0,54	0,030 ± 4,44	0,024 ± 2,59	20,0
<b>Cu [mg.l<sup>-1</sup>]</b>	<0,02 ± 18,09	0,030 ± 7,52	0,033 ± 11,12	10,0
<b>Cd [mg.l<sup>-1</sup>]</b>	<0,01 ± 8,96	0,020 ± 10,11	0,050 ± 3,56	0,5
<b>Hg [mg.l<sup>-1</sup>]</b>	0,58.10 <sup>-3</sup>	1,63.10 <sup>-3</sup>	0,47.10 <sup>-3</sup>	0,2

Stanovené koncentrace kovů jsou uvedeny s hodnotou  $\pm$ , která vyjadřuje relativní směrodatnou odchylku v %.

Z Tab. 28 je zřejmé, že žádný ze sledovaných kovů nepřekročil limit uvedený ve vyhlášce 294/2005 Sb., a to pro třídu vyluhovatelnosti IIa, taktéž ostatní sledované ukazatele vyhovují těmto limitům, až na jednu výjimku, kterou je koncentrace rozpuštěných látek ve výluhu. Tato koncentrace totiž ve výluhu ze solidifikátu odpadu upraveného  $\text{HNO}_2$  překračuje uvedenou limitní hodnotu 2 krát, u výluhu ze solidifikátu neupraveného odpadu ještě více.

#### **4.4 Testování mikrobiologické rozložitelnosti odpadu**

Rozložitelnost odpadu pomocí mikroorganismů v aktivaci na čistírně odpadních vod byla odzkoušena dvěma způsoby. V prvním způsobu, podle normy ISO 7827, byla zvolena nižší koncentrace vzorku a sušiny aktivovaného kalu. Podle druhého postupu byla vyšší koncentrace odpadu i sušina aktivovaného kalu. Ovšem poměr TOC:sušina byl vyšší v prvním případě (40 mg TOC: 30 mg sušiny aktivovaného kalu), v druhém případě byl výrazně nižší (200 mg TOC: 1 000 mg sušiny aktivovaného kalu). Vstupní a výstupní hodnoty pH a sušiny aktivovaného kalu jsou uvedeny v Tab. 29, výsledky pokusu pak v Tab. 30.

Tab. 29 – Hodnoty pH a sušina AK na počátku a konci pokusu

		Sušina AK		pH	
Vzorek		Počátek	Konec	Počátek	Konec
<b>Nižší sušina</b>	Slepý pokus	26,18	24,0	7,35	7,10
	Glukosa	26,18	26,3	7,33	7,11
	Neupravené pH	26,18	20,3	7,32	7,17
	Upravené pH	26,18	23,0	7,39	7,20
<b>Vyšší sušina</b>	Slepý pokus	872,6	572,0	7,29	6,73
	Neupravené pH	872,6	686,0	7,15	6,60
	Upravené pH	872,6	790,25	7,32	6,73

Z Tab. 29 je možno vidět, že sušina aktivovaného kalu v průběhu pokusu klesala, u obou postupů byl nejvýraznější úbytek sušiny v případě vzorku s neupraveným pH. Hodnota pH v děličkách pak během testu rovněž klesala.



Tab. 30 – Výsledky zkoušení mikrobiologické rozložitelnosti

t [h]	ISO 7827 – nižší sušina			Vyšší sušina	
	Glukosa	Upravené pH	Neupravené pH	Upravené pH	Neupravené pH
	TOC [mg.l <sup>-1</sup> ]				
<b>0</b>	43,17	50,66	56,06	284,02	306,32
<b>20</b>	35,10	55,36	53,69	277,05	294,05
<b>42</b>	7,73	53,14	51,79	265,91	288,81
<b>66,5</b>	7,21	50,39	51,51	259,71	281,91
<b>92</b>	9,02	49,74	49,92	243,86	267,76
<b>135,5</b>	5,20	43,52	41,50	172,28	193,88
<b>159,5</b>	1,26	25,19	26,32	87,85	115,15
<b>188</b>	0,91	13,50	13,58	68,77	71,72
<b>216</b>	1,25	11,30	11,88	61,03	65,77
<b>231</b>	1,73	12,41	12,61	58,02	64,68

Jak je možné vidět z Tab. 30 kal rozkládal glukosu poměrně rychle, což značí dobrý stav aktivovaného kalu. Koncentrace TOC poklesla v případě postupu podle normy na 12,61 mg.l<sup>-1</sup> u vzorku s neupraveným pH, resp. na 12,41 mg.l<sup>-1</sup> u vzorku s upraveným pH, což činí pokles přibližně o 77,5 % u vzorku s neupraveným pH, resp. o 75,5 % u vzorku s upraveným pH. V případě druhého postupu s vyšší sušinou je konečná koncentrace TOC 64,68 mg.l<sup>-1</sup> u vzorku s neupraveným pH, resp. 58,02 mg.l<sup>-1</sup> u vzorku s upraveným pH což představuje pokles o 79 % resp. 80 %.

S jedním vzorkem odpadu byl proveden destilační test ke zjištění obsahu aminů. Jelikož byl odpad ředěn, byl zvolen vzorek s neupraveným pH pro vyšší sušinu kalu, který není ředěn tak silně jako v případě postupu s nižší sušinou AK. Navíc je vhodný i proto, že nebyl nijak upravován. Výsledky destilačního testu jsou uvedeny v Tab. 31.

Tab. 31 – Počáteční a konečná koncentrace aminů po mikrobiálním rozkladu

$c_N$ [mol.l <sup>-1</sup> ]	
Počátek	Konec
$(5,12 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	$(2,45 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$

Hodnoty koncentrací aminů v odpadu jsou průměrné, získané z 2 hodnot titračního stanovení  $\pm$  interval spolehlivosti na hladině významnosti 95%.

Jak je možné vidět z Tab. 31 koncentrace aminů po mikrobiálním rozkladu poklesla na polovinu.

Z uvedených hodnot plyne, že v časovém intervalu přibližně 9,5 dne je odpad rozložitelný směsnou kulturou mikroorganismů aktivovaného kalu, což umožňuje likvidaci odpadu na čistírně odpadních vod za předpokladu, že bude zajištěno dostatečné naředění a dostatečná doba zdržení.

## ZÁVĚR

Cílem práce bylo nalézt vhodný způsob úpravy postupu S/S kyselého odpadu s obsahem aminů tak, aby se tyto vlivem přechodu do zásadité oblasti pH neuvolňovaly do okolního prostředí. Vzhledem k tomu, že se jedná o reálný vzorek odpadu, jehož odstranění je vyžadováno, bylo nutné zohlednit i ekonomické možnosti provedení v praxi.

Bylo odzkoušeno mnoho různých postupů úpravy odpadu – oxidace aminů v odpadu obsažených, ať už kyselinou dusitou, dusičnou či dalšími oxidačními činidly, sorpce na různé typy sorbentů, reakce s formaldehydem, chlorovanými uhlovodíky a komplexotvorné reakce. Z uvedených postupů bylo dosaženo výrazného snížení jen za použití  $\text{HNO}_2$ . Problémem ovšem je, že k úplnému odstranění aminů v 1 000 litrech odpadu by bylo nutno použít  $\text{HNO}_2$  připravenou z 64 kg  $\text{NaNO}_2$  a 330 litrů koncentrované  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Takové množství přidávaných chemikálií je ovšem v praxi nepoužitelné a odpadní kyselina dusitá se vzhledem k její nestabilitě sehnat nedá. Další reakcí, která poskytovala pozitivní výsledky, byla oxidace aminů přítomných v odpadu manganistanem draselným. Zde po okyselení směsi odpadu a manganistanu kyselinou sírovou bylo dosaženo snížení koncentrace aminů asi na 35 % původní hodnoty. Další snížení koncentrace aminů by bylo zřejmě jen otázkou poměru množství mezi odpadem, manganistanem a kyselinou. Tato úprava byla ale po korespondenci s dodavatelem odpadu zamítnuta, důvodem byl fakt, že firma nedisponuje odpadním manganistanem.

Poslední možností ovšem je likvidace odpadu v čistírně odpadních vod. Tato možnost byla odzkoušena na laboratorním modelu a bylo zjištěno, že v časovém horizontu přibližně 9,5 dne je organický uhlík v odpadu obsažený odstraněn přibližně z 80 %, koncentrace aminů v odpadu pak poklesla přibližně na polovinu.

Z uvedeného vyplývá, že nejlepším a nejjednodušším způsobem odstranění odpadu je jeho rozklad směsnou kulturou aktivovaného kalu na čistírně odpadních vod za předpokladu dodržení alespoň 500 násobného zředění a dostatečné doby zdržení.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

1. **Kafka Z., Vošický J.** Chemická stabilizace nebezpečných složek v průmyslových odpadech. *Chemické listy*. 1998, 92, stránky 789 - 793.
2. **United States Environmental Protection Agency.** Solidification/Stabilization Resource Guide. Washington D. C. : United States of America, 1999.
3. **Kuraš M.** *Technologie zpracování odpadů*. Praha : VŠCHT Praha, 1993. stránky 247-250. 80-7080-195-6.
4. **Kafka Z., Čudová P.** Stabilizace/solidifikace odpadů obsahujících těžké kovy. *Chemické listy*. 2001, 95, stránky 400 - 403.
5. **Vondruška M.** *Stabilizace/solidifikace odpadů*. Brno : Vutium, 2001. 80-214-2016-2.
6. **Bednařík V., Vondruška M., Koutný M.** Stabilization/solidification of galvanic sludges by asphalt emulsion. *Journal of Hazardous Materials*. 2005, 122, stránky 139 - 145.
7. **Červinková M., Vondruška M., Bednařík V., Pazdera A.** Stabilization/solidification of munition waste by asphalt emulsion. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, 142, stránky 222 - 226.
8. **Samsonek J.** Stabilizace/solidifikace toxických odpadů pomocí speciálního termoplastického pojiva. *Doktorská disertační práce*. FT Zlín : VUT v Brně, 1999.
9. **Kafka Z., Punčochářová J.** Pojiva a aditiva pro chemickou stabilizaci nebezpečných odpadů. *Chemické listy*. 2002, 96, stránky 800 - 804.
10. **Bednařík V., Slavík R., Vondruška M.** Geopolymery a jejich použití pro nakládání s odpady. *Odpady.ihned.cz*. [Online] 14. 01 2012. [Citace: 14. 01 2012.] <http://odpady.ihned.cz/c1-18251200-geopolymery-a-jejich-pouziti-pro-nakladani-s-odpady>.
11. **Monshi A., Karimi Y.** Effect of Magnesium Chloride Concentrations on the Properties of Magnesium Oxychloride Cement for Nano SiC Composite Purposes. *Ceramics International*. 2011, 37, stránky 2405 - 2410.
12. **Beneš M.** Kinetika vytvrzování epoxidových pryskyřic. *Bakalářská práce*. FT Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005.

13. **Hongsang Rho.** Decomposition of hazardous organic materials in the solidification/stabilization process using catalytic-activated carbon. *Waste Management*. 2001, 21, stránky 343 - 356.
14. **Van der Sloot H. A.** *Harmonization of Leaching/Extractions Tests*. Amsterdam, The Netherlands : Elsevier science B. V., 1998. str. 240.
15. **Barth Edwin F.** *Stabilization and Solidification of Hazardous Waste*. USA : Noyes Data Corporation, 1990. 0-8155-1245-7.
16. **McMurry J.** *Organická chemie*. VUT Brno : Vutium, 2007. 978-80-214-3291-8.
17. **Lawrence Stephen A.** *Amines: Synthesis, Properties and Applications*. Cambridge UK : Cambridge University Press, 2004. 0-521-782-84-8.
18. **Šmidrkal J.** Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické listy*. 1999, 93, stránky 421 - 427.
19. **Pitter P., Chudoba J.** *Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment*. Praha : CRC Press, 1990. 08-493-513-16.
20. **López F. A., López - Delgado A.** Solidification/Stabilization of Industrial Organic Waste by Granulation With Sepiolite. *Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio*. 2002, 41, stránky 305 - 309.
21. **Huei-Wen Ch.** Performance evaluation of the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process on selected nitrogenous organic compounds: Reductions of organic contents vs. corresponding C-,N-DBP's formations. *Chemosphere*. 2001, 85, stránky 591 - 597.
22. **Grooves F. R. Jr.** Amine removal from waste water by ligand exchange. *Chemical engineering communications*. 1984, 31, stránky 209 - 221.
23. **Busca G., Pistarino C.** Abatement of Ammonia and Amines from Waste Gases: a Summary. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. 2003, 16, stránky 157 - 163.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

S/S	Stabilizace/solidifikace
tzv.	Takzvaný
např.	Například
atd.	A tak dále
TCLP	Toxicity characteristic leaching procedure
EPA	Environmental Protection Agency
FTIR	Fourier transform infrared (spectroscopy)
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
XRF	Rentgenová fluorescenční spektroskopie
AAS	Atomová absorpční spektroskopie
UV/VIS	Spektroskopie v ultrafialové a viditelné oblasti spektra
TOC	Celkový organický uhlík
AK	Aktivovaný kal

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obr. 1 – Schéma destilační aparatury .....	37
Obr. 2 – Závislosti koncentrace aminů v odpadu na přídatku $\text{HNO}_2$ .....	51
Obr. 3 – Závislost koncentrace aminů v odpadu na přídatku $\text{CH}_2\text{O}$ .....	54
Obr. 4 – Průniková křivka při použití katexu .....	60

**SEZNAM TABULEK**

Tab. 1 – Identifikace jednotlivých typů aminů (17) .....	24
Tab. 2 – Dávkování $\text{HNO}_2$ do zkumavkových reakcí .....	38
Tab. 3 – Dávkování formaldehydu do zkumavkových reakcí .....	39
Tab. 4 – Dávkování ostatních oxidačních činidel .....	40
Tab. 5 – Dávkování oxidačních činidel a $\text{H}_2\text{SO}_4$ na okyselení.....	40
Tab. 6 – Příprava kalibračních roztoků pro stanovení dusitanů .....	45
Tab. 7 – Postup přípravy 1 litru biomédia .....	46
Tab. 8 – Dávkování složek do testu s nižší sušinou AK.....	46
Tab. 9 – Dávkování složek do testu s vyšší sušinou AK .....	47
Tab. 10 – Charakter odpadu.....	48
Tab. 11 – Ztráta žíháním popílku pro různé teploty .....	49
Tab. 12 – Charakterizace výluhu z popílku .....	50
Tab. 13 – Koncentrace aminů v odpadu upraveném $\text{HNO}_2$ .....	51
Tab. 14 – Koncentrace aminů v odpadu po úpravě pomocí $\text{KNO}_2$ .....	52
Tab. 15 – Koncentrace aminů v odpadu po reakci s $\text{HNO}_3$ .....	52
Tab. 16 – Koncentrace aminů v odpadu po přidavku $\text{CH}_2\text{O}$ .....	53
Tab. 17 – závislost koncentrace aminů v odpadu po úpravě $\text{CH}_2\text{O}$ na době reakce .....	54
Tab. 18 – Koncentrace aminů v odpadu po přidavku oxidačních činidel.....	55
Tab. 19 – Koncentrace aminů v odpadu po přidavku sorbentů .....	56
Tab. 20 – Vliv druhu pilin a postupu destilace na koncentraci aminů.....	56
Tab. 21 – Koncentrace aminů v odpadu v závislosti na přidavku pilin.....	57
Tab. 22 – Vliv přidavku pilin a doby interakce na koncentraci aminů v odpadu.....	57
Tab. 23 – Koncentrace aminů v odpadu po několikanásobné sorpci.....	58
Tab. 24 – Koncentrace aminů v odpadu po přidavku komplexačních činidel.....	58
Tab. 25 – Koncentrace aminů v odpadu po přidavku chlorovaných uhlovodíků .....	59
Tab. 26 – Koncentrace aminů v odpadu při použití iontoměniče.....	60
Tab. 27 – Ukazatele ve výluzích solidifikátů po 7 dnech tuhnutí.....	61
Tab. 28 – Ukazatele ve výluzích solidifikátů po 28 dnech tuhnutí.....	62
Tab. 29 – Hodnoty pH a sušina AK na počátku a konci pokusu .....	64
Tab. 30 – Výsledky zkoušení mikrobiologické rozložitelnosti .....	65
Tab. 31 – Počáteční a konečná koncentrace aminů po mikrobiálním rozkladu .....	66



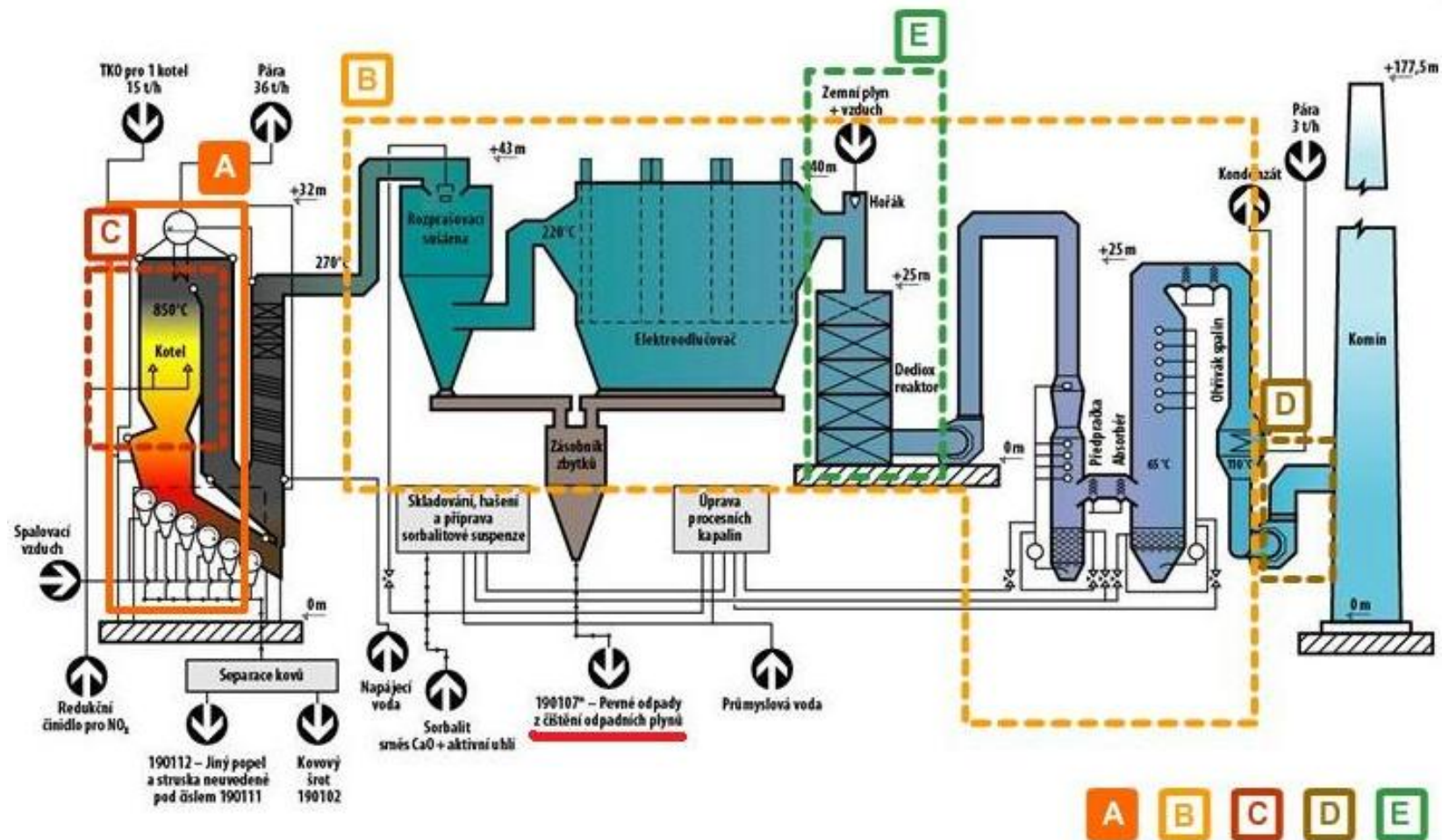
## **SEZNAM PŘÍLOH**

Příloha PI – Schéma spalovny ZEVO Malešice

Příloha PII – XRF spektrum popílku

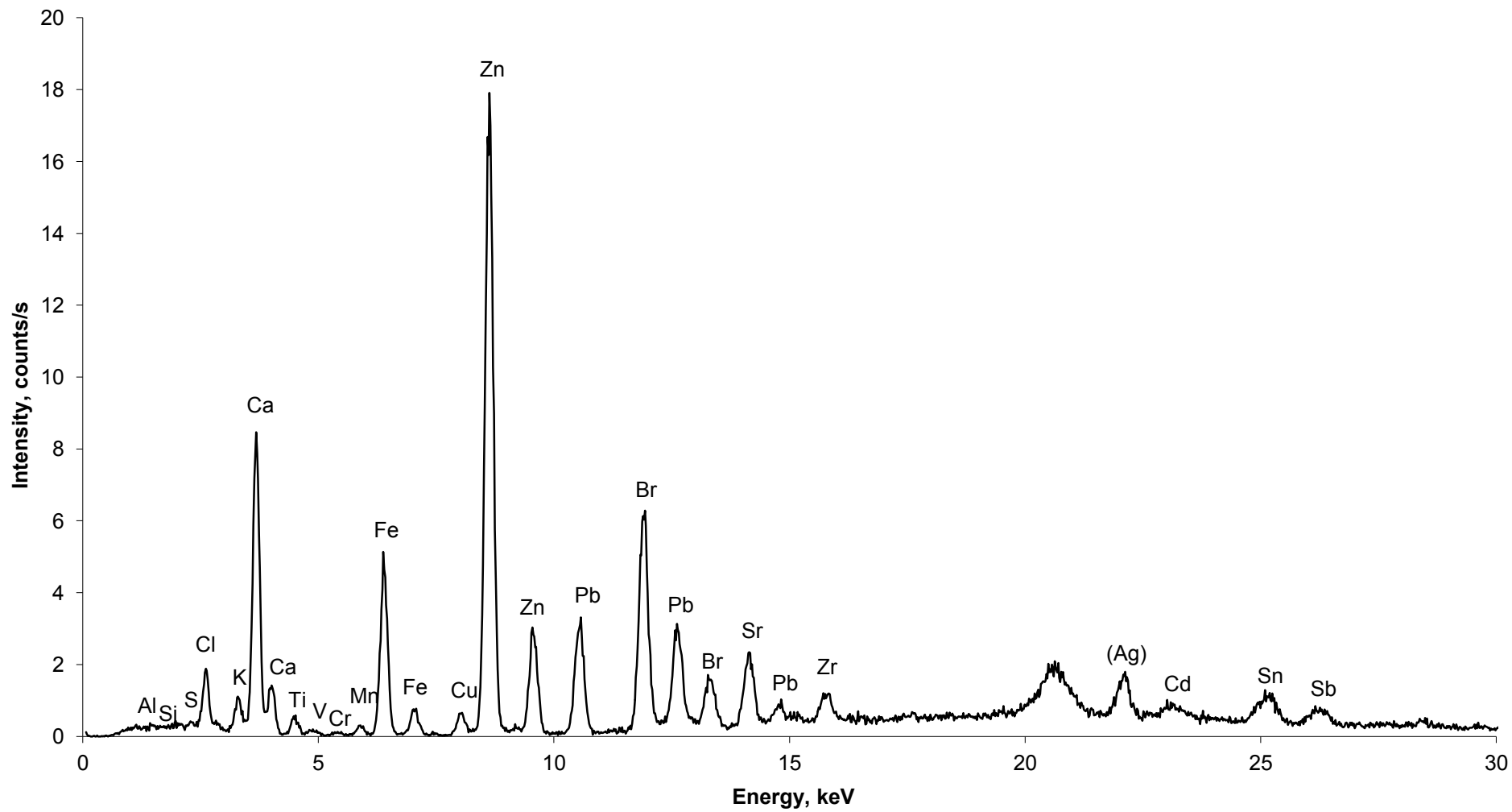
Příloha PIII – Závislost % odstranění TOC na době mikrobiálního rozkladu

# PŘÍLOHA P I: SCHÉMA SPALOVNY ZEVO MALEŠICE

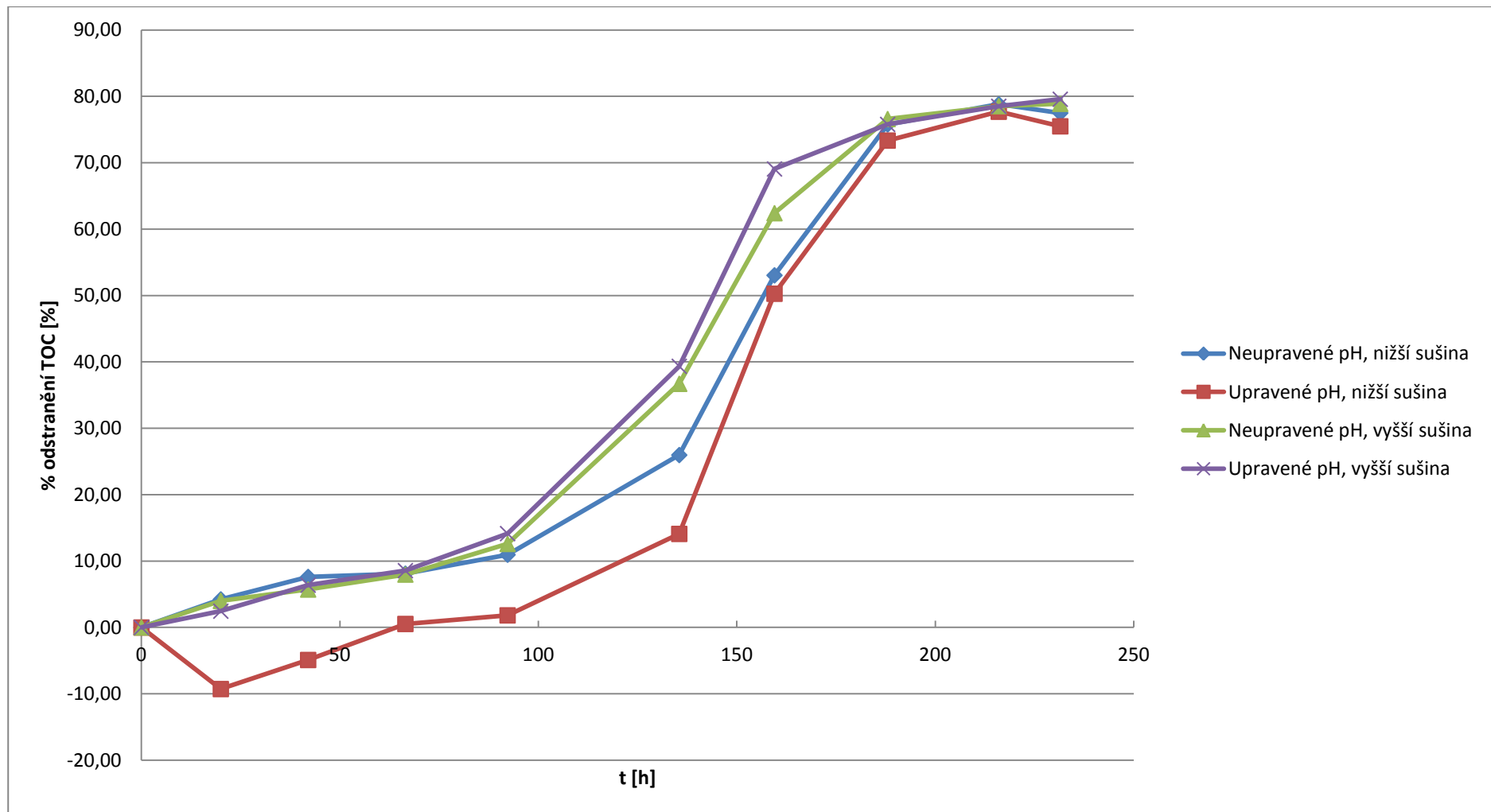


Zdroj: <http://www.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/1ZOZP/odpady/spalmal/zevo.jpg>

## PŘÍLOHA P II: XRF SPEKTRUM POPÍLKU



### PŘÍLOHA P III: ZÁVISLOST % ODSTRANĚNÍ TOC NA DOBĚ MIKROBIÁLNÍHO ROZKLADU



## EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>Sigla</b> (místo uložení diplomové práce)	Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
<b>Název diplomové práce</b>	Stabilizace/solidifikace kyselého odpadu s obsahem aminů
<b>Autor diplomové práce</b>	Bc. Tomašík Martin
<b>Vedoucí diplomové práce</b>	Doc. Ing. Vratislav Bednařík PhD.
<b>Vysoká škola</b>	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
<b>Adresa vysoké školy</b>	Náměstí T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín
<b>Fakulta</b> (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Technologická, Náměstí T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín
<b>Katedra</b> (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
<b>Rok obhájení DP</b>	2012
<b>Počet stran</b>	76
<b>Počet svazků</b>	3
<b>Vybavení (obrázky, tabulky...)</b>	4 obrázky, 31 tabulek
<b>Klíčová slova</b>	Stabilizace, solidifikace, amin, těkání, zápach, destilace, vyluhování