

Sledování stability matric používaných pro solidifikaci odpadů při hydrotermálních podmínkách

Marie Pospíšilová

Bakalářská práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Marie Pospíšilová**
Osobní číslo: **T12307**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Stabilita matric používaných pro stabilizaci a solidifikaci odpadů při hydrotermálních podmínkách**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte dostupnou literaturu a informační zdroje vztahující se k zadanému tématu.
2. Připravte modelový odpad a optimalizujte složení reakčních komponent.
3. Provedte stabilizaci/solidifikaci odpadů ve vybraných matricích bez a s hydrotermálním ošetřením a zhodnoťte její účinnost S/S pomocí vyluhovacích testů.
4. Výsledky kriticky zhodnoťte a formulujte závěry.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Byrappa, K. Yoshimura, M. (2001). Handbook of Hydrothermal Technology – A Technology for Crystal Growth and Materials Processing. William Andrew Publishing/Noyes.
2. Woodard & Curran, Inc. (2006). Industrial Waste Treatment Handbook (2nd Edition.) Elsevier.
3. Schwartz, Mel (2002). Encyclopedia of Smart Materials, Volumes 1–2. John Wiley & Sons.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Roman Slavík, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

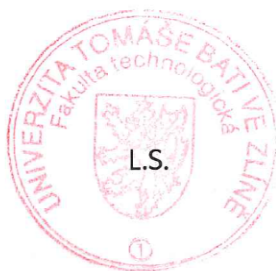
10. února 2014

Termín odevzdání bakalářské práce:

23. května 2014

Ve Zlíně dne 10. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




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

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně

.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá stabilizací/solidifikací simulovaného odpadu s vysokým obsahem mědi ve formě chloridu měďnatého. Pro stabilizaci/solidifikaci v experimentální části byly použity tři matrice: sádra, cement a šamotová malta. Zkoumán byl vliv hydrotermálního ošetření. Účinnost jednotlivých matic byla porovnávána pomocí vyluhovacích testů a pevnosti v tlaku. Koncentrace mědi byla ve výluhu stanovena atomovou absorpční spektrometrií.

Klíčová slova: stabilizace/solidifikace, cement, sádra, šamotová malta, vyluhovací test, pevnost v tlaku, měď, hydrotermální ošetření.

ABSTRACT

This thesis deals with the stabilization / solidification of simulated waste with a high copper content in the form copper chloride. For the stabilization / solidification in the experimental section were used three matrices: gypsum, cement and fireclay mortar. The influence of hydrothermal treatment of solidificate was been studied. The effectiveness of each matrix was compared using the leaching tests and compressive strength. Concentration of copper in the extract was determined by atomic absorption spectrometry.

Keywords: stabilization/solidification, cement, gypsum, fireclay mortar, leaching test, compressive strength, copper, hydrothermal treatment.

Děkuji svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Romanu Slavíkovi, Ph.D. za odborné vedení a konzultace. Děkuji paní laborantce Zbrankové za pomoc při řešení experimentální části. V neposlední řadě děkuji své rodině za podporu při studiu.

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

Ve Zlíně dne 20.5.2014

.....

Podpis

OBSAH

ÚVOD	7
I TEORETICKÁ ČÁST	8
1 STABILIZACE A SOLIDIFIKACE	9
1.1 MATRICE POUŽÍVANÉ PŘI SOLIDIFIKACI A STABILIZACI	9
1.1.1 SÁDRA.....	10
1.1.2 TUHnutí SÁDRY	10
1.1.3 ŠAMOTOVÁ MALTA	10
1.1.4 TUHnutí ŠAMOTOVÉ MALTY	11
1.1.5 CEMENT	11
1.1.6 TUHnutí CEMENTU	12
1.2 PŘÍDATNÉ LÁTKY POUŽÍVANÉ PŘI SOLIDIFIKACI A STABILIZACI	13
1.3 STUDIUM ÚČINNOSTI S/S	14
II PRAKTICKÁ ČÁST	15
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	16
2.1 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍSTROJE	16
2.2 CHARAKTERIZACE POUŽITÝCH MATRIC	16
2.2.1 SÁDRA.....	17
2.2.2 ŠAMOTOVÁ MALTA	17
2.2.3 CEMENT	18
2.3 PŘÍPRAVA SIMULOVANÉHO ODPADU	18
2.3.1 VÝPOČET KONCENTRACE MĚDNATÝCH IONTŮ V SIMULOVANÉM ODPADU	18
2.3.2 VÝPOČET KONCENTRACE CHLORIDOVÝCH IONTŮ V SIMULOVANÉM ODPADU	19
2.4 PŘÍPRAVA SOLIDIFIKOVANÝCH TĚLES SIMULOVANÉHO ODPADU	19
2.4.1 VÝPOČET NAVÁŽEK PRO SOLIDIFIKAČNÍ SMĚSI SE SÁDROU	20
2.4.2 VÝPOČET NAVÁŽEK PRO SOLIDIFIKAČNÍ SMĚSI SE ŠAMOTOVOU MALTOU.....	21
2.4.3 VÝPOČET NAVÁŽEK PRO SOLIDIFIKAČNÍ SMĚSI S CEMENTEM	21
2.5 HYDROTERMÁLNÍ OŠETŘENÍ SOLIDIFIKÁTŮ	22
2.6 CHARAKTERIZACE SOLIDIFIKOVANÝCH TĚLĚS SIMULOVANÉHO ODPADU	22
2.6.1 PEVNOST V TLAKU	22
2.6.2 VYLUHOVACÍ TESTY	23
3 VÝSLEDKY A DISKUZE	24
3.1 STUDIUM VLIVU HYDROTERMÁLNÍHO OŠETŘOVÁNÍ SÁDROVÉ MATRICE NA S/S SIMULOVANÉHO ODPADU	24
3.1.1 ZMĚNY PEVNOSTI V TLAKU SÁDROVÝCH TĚLES	25
3.2 STUDIUM VLIVU HYDROTERMÁLNÍHO OŠETŘOVÁNÍ MALTOVÉ MATRICE NA S/S SIMULOVANÉHO ODPADU	26

3.2.1 ZMĚNY PEVNOSTI V TLAKU MALTOVÝCH TĚLES	27
3.3 STUDIUM Vlivu HYDROTERMÁLNÍHO OŠETŘOVÁNÍ CEMENTOVÉ MATRICE NA S/S SIMULOVANÉHO ODPADU	27
3.3.1 ZMĚNY PEVNOSTI V TLAKU CEMENTOVÝCH TĚLES	29
ZÁVĚR	30
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	31
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	34
SEZNAM OBRÁZKŮ	35
SEZNAM TABULEK	36

ÚVOD

Problematika odpadového hospodářství je v posledních letech hodně diskutovaným tématem. Odpadů produkujeme velké množství každý den. Při našem dnešním stylu života není možné jejich produkci výrazně snížit, musíme změnit naše chování, upravit výrobní technologie a používané suroviny. Velké množství odpadů není možné z ekologického nebo technologického hlediska znovu materiálově nebo alespoň energeticky využít, tyto odpady pak většinou končí na skládce odpadů. Skládka odpadů nesmí být ekologickým rizikem pro nás ani další generace. Odpady tak musí splňovat kritéria pro uložení na skládku odpadů. Proto mnohdy musíme upravovat jeho vlastnosti. Velká pozornost je věnována biodegradačním způsobům úpravy odpadů, jenže velká část odpadů je k této úpravě nevhodná. Pak musíme použít jinou technologii. Jedna z cest úpravy vlastností odpadů je technologie stabilizace a solidifikace. Stabilizovat a solidifikovat můžeme i odpady, které mají některou z nebezpečných vlastností bránící jiné úpravě.

Nakládání s odpady se zabývá zákon o odpadech č. 185/2001 Sb. a novela zákona o odpadech 169/2013 Sb, dále Vyhláška č. 383/2001 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady, včetně pozdějších změn této vyhlášky. [1]

Jednou z mnoha skupin látek, které mohou být rizikem pro životní prostředí jsou kovy. Mohou kontaminovat životní prostředí, přecházet do potravy, kumulovat se v živých tkáních a působit tak toxicky na živé organismy. Úpravou odpadů stabilizačními a solidifikačními technologiemi se snažíme omezit migraci těchto iontů.

Tato bakalářská práce se zabývá stabilizací a solidifikací simulovaného odpadu s vysokou koncentrací mědi ve formě chloridu měďnatého. Cílem této práce je provést stabilizaci a solidifikaci simulovaného odpadu ve vybraných matricích. Dále provést hydrotermální ošetření části solidifikátů a porovnat chemickou a fyzikální stabilitu materiálů. A porovnat účinnost použití jednotlivých matric a hydrotermálního ošetření pomocí vyluhovacích testů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 STABILIZACE A SOLIDIFIKACE

Metoda stabilizace a solidifikace umožňuje převést odpad do chemicky a fyzikálně stabilní formy. Oba děje jsou úzce spojeny a jejich vliv nelze od sebe oddělit. V odpadovém hospodářství jsou tyto technologie velmi významné, umožňují snadnou manipulovatelnost, omezí rozpustnost, mobilitu či toxicitu odpadu. Takto upravený materiál může být použit jako stavební materiál na skládkách odpadů. Stabilizace se zabývá změnami po chemické stránce, využívá chemických reakcí nebo sorpce přidávaných látek s odpadem. Solidifikace se zabývá změnami po stránce fyzikální, odpad převádí do pevné formy, která má dobré fyzikální vlastnosti jako je pevnost v tlaku a malá propustnost. [2] Mezi sanačními technologiemi patří S/S mezi levnější jejich cena se odvíjí od ceny použité matrice a přísad. S/S technologie se používá při zpracování vodných odpadů, strusek, kalů, popílků a kontaminovaných půd před konečnou likvidací. [3 - 9]

1.1 Matrice používané při solidifikaci a stabilizaci

Matrice je taková látka, která je schopna po smísení s vodou případně jinou kapalinou přecházet do kašovitě formy, z které snadno přechází do pevné formy. Mohou tak spojovat nesoudržná zrna. Protože jsou tyto technologie používané v celosvětovém měřítku na velké množství různých odpadů, existuje nepřeberné množství matric používaných k tomuto účelu. Každá matrice má své výhody i nevýhody a většinou jsou pro některý odpad vhodnější než jiné. Jedním z mnoha faktorů určujícím použití materiálů jako solidifikační a stabilizační matrice jsou ekologické vlastnosti materiálu. Materiál hodnotíme z hlediska množství použité energie při výrobě, množství použitých neobnovitelných surovin a možnosti využít recyklovaný materiál, případně jiný druh odpadu. [7] Dalším neméně důležitým kritériem pro hodnocení vhodnosti matrice je i časová stabilita solidifikátů. [2] Matrice by měla být inertní, může být anorganická nebo organická. Nevýhodou anorganických pojiv je snižování jejich pevnosti v dlouhodobém časovém horizontu, v důsledku působení fyzikálních, chemických a biologických vlivů. [5]

Anorganická pojiva jsou látky, které po smísení s vodou vytvoří spolu se zrnitým materiálem pevný monolit, případně obalí zrnitý materiál a vytvoří tak hrubší zrnitou směs. [2], [4] Rozlišujeme pojiva vzdušná a pojiva hydraulická. Pojiva vzdušná tvrdnou volně na vzduchu, vytvrdlá nejsou příliš odolná působení vody. Pojiva hydraulická tvrdnou na vzduchu i ve vodě a po vytvrdnutí jsou odolná působení vody, zachovávají si svou pevnost i ve vodním prostředí. [5]

Proces zpevňování lze rozdělit na dvě části a to tuhnutí a tvrdnutí. Tuhnutí je počáteční proces, který probíhá po smísení matrice s vodou, při kterém dochází ke zhoršování zpracovatelských vlastností a těleso pomalu získává pevnou formu. Tvrdnutí je proces, při kterém již pevný monolit získává svou pevnost. [6]

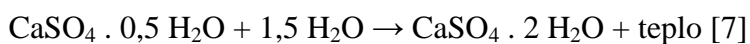
Tvrdnutí anorganických matric je spojeno se vznikem méně rozpustných sloučenin nebo více hydratovaných sloučenin, které vytvoří pevné těleso. [7]

1.1.1 Sádra

Jedná se o vzdušné pojivo. Sádra je anorganické pojivo, které vzniká tepelným zpracováním přírodního nebo umělého sádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Výchozí hornina je nejprve nadrcena a následně dehydratována při 120 – 400 °C. Můžeme rozeznávat dva základní druhy a to α -sádru a β -sádru. [8], [10] Tyto dva druhy se mohou následně míchat a tak vzniká směs s požadovanými vlastnostmi. α -sádra se vyrábí suchou nebo mokrou cestou. Při suché cestě se do pece přivádí suchý materiál a vodní pára. Při mokré cestě se do pece vstříkuje sádrová kaše a dehydratace probíhá za zvýšeného tlaku. Sádra označovaná jako α má nízkou porozitost a pravidelnější krystalickou strukturu, při rehydrataci má nižší nároky na vodu, vzniká tak méně pórovitý materiál, který má vyšší pevnost. [7], [10] Používá se zejména na průmyslové využití, tam kde jsou vyšší nároky na pevnost. [5], [10] β -sádra se dehydratuje v sušících rotačních mlýnech, kde se mele a dehydratuje zároveň. Vzniklý materiál je vysoce porézní. Pro rehydrataci je potřeba větší množství vody a vzniká tak porézní struktura. Tento druh má nižší pevnost a používá se tak pro lehké stavební aplikace, hobby užití a další. [6], [7], [10], [11]

1.1.2 Tuhnutí sádry

Mechanismus tuhnutí sádry lze popsat touto rovnicí:



Sádra po smíchání s vodou rehydratuje a začne se tvořit dihydrát síranu vápenatého, který má krystalickou strukturu. Při tuhnutí krystalická centra rostou až se spojí v jeden pevný celek. Při tuhnutí dochází ke zvětšení objemu, o 0,1 – 1 %. [7], [10]

1.1.3 Šamotová malta

Šamotová malta je žáruvzdorná hmota používaná na vyzdívku zařízení, které musí odolávat vysokým teplotám zpravidla vyšším než 1500 °C. [7] K výrobě se používá

žárovzdorný kaolinitový jíł, jílovec a pojivo. Šamotová malta tedy obsahuje zejména oxidy hliníku (30 – 45 %), SiO_2 a pojivo, dále může obsahovat oxidy kovů (například železa). [5], [8] Jako pojivo se přidává plastický jíł, cementy, deriváty celulózy, fosforečnany atd. Šamotová malta se pro použití smíchá s vodním sklem nebo vodou. Pro vytvrzení se šamotová malta vystavuje působení vyšší teploty pro zvýšení pevnosti materiálu. [6], [12]

1.1.4 Tuhnutí šamotové malty

Při tuhnutí malty dochází k hydrataci a rekrystalizaci jednotlivých složek. Pojivo napomáhá těmto reakcím, případně udržuje zrna v blízkosti. Následným vystavením vyšší teplotě se jednotlivá zrna částečně slinou. [12]

1.1.5 Cement

Cement je nejpoužívanější pojivo které vytváří stabilní produkty. [11], [13] Jedná se o hydraulické pojivo. Podle převažující aktivní látky cementy dělíme na křemičitanové, hlinitanové a speciální. [5], [8] Cementy hlinitanové a křemičitanové společně nazýváme cementy pro obecné použití a dělíme je do 5 základních tříd. [6]

- CEM I Portlandský cement
- CEM II Portlandský cement směsný
- CEM III Vysokopecní cement
- CEM IV Pucolánový cement
- CEM V Směsný cement

Základní surovinou pro výrobu cementů je vápenec (CaCO_3) a dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Dále také jíly, hlíny a jílové břidlice. [5] Výroba může probíhat suchým nebo mokřých způsobem. Při suchém způsobu výroby se směs před výpalem vysuší což je energeticky náročnější. Při mokřém způsobu se výchozí látky melou za mokra, což je energeticky méně náročné. Vzniká tak dobře promíchaný kal, který se přivádí do pece na výpal. [6], [14]

1.1.5.1 Křemičitanový cement

Aktivními složkami jsou oxidy CaO (60 - 69 %), SiO_2 (18 – 24 %), Al_2O_3 (4 – 8 %), Fe_2O_3 (1 – 8 %), MgO (méně než 6 %). Nejpoužívanějším typem je portlandský cement. Suroviny se umelou, smísí a vypalují v rotačních pecích při 1300-1450°C, následně se slínek prudce

ochladí. Slínek je materiál, který obsahuje částečně skelnou a částečně krystalickou fázi, především se jedná o hlinitany, křemičitany a hlinitokřemičitany vápenaté. Při ochlazení slínek popraská a dále se ještě jemně umele. Při mletí se přidává ještě přibližně 5% sádrovce. [5], [7]

1.1.5.2 Hlinitanový cement

Obsahuje více než 35% Al_2O_3 . Na rozdíl od křemičitanových cementů dosahuje rychleji konečné pevnosti, ale časem jeho pevnost rychleji klesá. Proto se nepoužívá na nosné konstrukce. Je odolný k agresivnímu chemickému prostředí a vysokým teplotám. Používá se proto na žárovzdorné výrobky. [5]

1.1.5.3 Speciální cement

Mezi speciální cementy řadíme bílý cement, cement nízkoalkalický, rozpínavý cement, síranovzdorný portlandský cement, síranovzdorný vysokopecní cement, cement s nízkým hydratačním teplem, fotokatalytický cement a další. [7], [15] Fotokatalytický cement má schopnost snižovat koncentraci škodlivých látek v ovzduší. Pomocí fotokatalýzy přeměňuje NO_x na NO_3 . Tento cement je určen především pro povrchy staveb a konstrukcí v lokalitách zatížených zvýšeným výskytem znečišťujících látek v ovzduší. Síranovzdorný cement se používá do prostředí s vyšším obsahem síranů. Jedná se často o betony v kontaktu s odpadními vodami, sádrovcovými solemi nebo mořskou vodou. [15]

1.1.6 Tuhnutí cementu

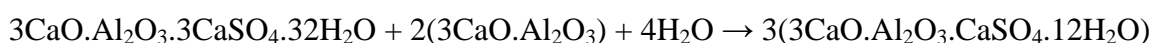
Chemie tuhnutí cementu je obsáhlou kapitolou, proto zde uvádím jen rovnice základních reakcí, které se v matrici odehrávají při tuhnutí. Hydrataci cementu můžeme rozdělit do 3 fází.

V první fázi reaguje trikalciumsilikát dle rovnice:

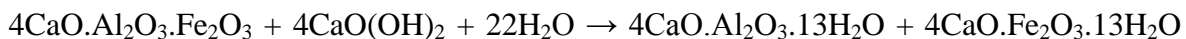


Tato reakce probíhá prvních 15 minut po smíchání matrice s vodou.

V případě, že je obsažen sádrovec také probíhá reakce:



Ve druhé fázi, která probíhá asi 24 hodin probíhá hydratace ferritové fáze:



Zrna se k sobě přibližují a vytváří tak pevný produkt.

Ve třetí fázi dochází k doreagování složek cementu a k rekrystalizaci hydratačních produktů. Například probíhá tato reakce:



1.2 Přídavné látky používané při solidifikaci a stabilizaci

Pro zlepšení vlastností solidifikátů se k matrici mohou přidávat přídavné látky. Používáme látky přírodního původu nebo odpady z jiné průmyslové činnosti. Mezi přírodní přídavné látky patří různé typy jílu, bentonity a zeolity. Tyto látky mohou fixovat složky směsi do svých krystalových struktur. Jíly mohou v matrici působit jako iontoměniče a tak mohou poutat například kationty těžkých kovů. Běžně takto používanými odpady jsou ergosádrovec a odpadní popílek. Ergosádrovec vzniká při odsiřování spalin a přidává se jako startovací příměs do cementů, pro usnadnění hydratace. Popílek může za jistých podmínek zvyšovat pevnost solidifikátu a působí také jako reaktivní složka solidifikační směsi. [2], [4], [16]

Horniny po těžbě zinku stabilizovali a solidifikovali v roce 2010 Erdem a Özverdi. Zinek se z hornin vyloužil pomocí H_2SO_4 , z roztoku se vysrážely sloučeniny některých kovů, určené pro další využití. Zinek získal elektroliticky. Zbytek po zpracování měl zvýšený obsah těžkých kovů (Pb, Mn, Zn, Cd). Jako matrici použily portlandský cement a přídavné látky zvolili hydraulické vápno a popílek v různých poměrech. Ve studii bylo zjištěno, že portlandský cement je vhodné pojivo, ale je zapotřebí použít minimálně 40 % portlandského cementu ve směsi. Vápno bylo posouzeno jako nevhodně zvolená přísada, jehož pozitivní účinky v S/S technologii klesají se zvýšeným množstvím použitého cementu a popílku. Pro úspěšnou S/S bylo zjištěno minimální množství popílku 30 %. [3]

Vrtné řízky z ropných vrtů, které obsahovaly uhlovodíky, chloridy i těžké kovy stabilizovali a solidifikovali pomocí portlandského cementu Sunday a Stegemann v roce 2009. Jako pomocnou přísadu použili popílek s vysokým obsahem elementárního uhlíku. Ropné vrtné řízky jsou směsí vrtných kapalin, mazadel, malých úlomků hornin, chladících kapalin i malého množství ropy. Solidifikáty v této práci vytvrzovali 24 hodin v komoře s vlhkostí 98 ± 2 %. Popílek míchali cementem v poměru 1:1. Popílek snižoval hodnotu pH výluhu přibližně o 0,3. Koncentraci kovů ve výluhu neměnil, ale významně snížil koncentraci uhlovodíků ve výluhu. [17]

Průsakové vody ze skládky odpadů pomocí portlandského cementu solidifikovali a stabilizovali Huncce a kolektiv v roce 2012. Průsakové vody byly osmoticky zakoncentrovány a tak mají vysoký obsah rozpuštěných látek, které jsou potenciálně nebezpečné pro životní prostředí. Jako přídatné látky použily písek, štěrk a zeolit. Tyto vody byly úspěšně zpevněny, ovšem pozitivní vliv zeolitu nebyl potvrzen. Solidifikáty za použití běžného štěrku i písku vyhovovali ve vyluzích běžným evropským normám. [18]

1.3 Studium účinnosti S/S

Pro studium účinnosti S/S technologií se používají metody fyzikální i chemické. Důležitým identifikátorem je měření pevnosti v tlaku, na kterém je závislá možnost dalšího použití. Vyluhovací zkoušky nám dávají představu o rozsahu fixace. [4] Vypovídající hodnotu má i studium mikrostruktury materiálu. Mikrostruktura je vlastností daného materiálu. V materiálu můžeme rozpoznávat jednotlivá zrna, která mohou být pouhým okem viditelná i mikroskopická, náhodně uspořádaná. Zároveň jsou přítomné různě velké póry - kapilární, gelové. Jejich velikost a množství je závislé na množství záměsové vody. Pórovitost materiálu pak ovlivňuje jeho pevnost, nasákavost i korozivzdornost. V mikropórech se zadržuje voda pomocí kapilárních sil společně s látkami v ní rozpuštěných. Zrna materiálu mohou mít různý tvar. [5] Přítomny mohou být jehlicovité útvary, kulovité uzavřené póry a celá řada jiných krystalických struktur. [6], [7], [8]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité materiály a přístroje

Křemičitý písek

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a.

Sádra bílá, Saint Gobain Formula

Šamotová malta s obsahem pojiva hexametafosforečnanu sodného, KERAVIT, spol. s r.o.

Cement - CEM II/B-S 32,5 R, Východoslovenské stavebné hmoty

Kyselina dusičná

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

Kulový rotační mlýn

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

Sušárna, Euroline – MORA 4817

Teflonová filtrační aparatura

Filtry ze skleněných mikrovláken

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

2.2 Charakterizace použitých matric

Byla použita anorganická pojiva, v takové formě jaké je produkuje výrobce. Byly vybrány tři matrice volně dostupné, s rozdílným složením i charakterem. Sádra sloužila jako zástupce vzdušných pojiv, její výhodou je snadná manipulace. Proto sloužila jako první modelová matrice, na které byla vyzkoušena příprava solidifikovaných těles a technologie hydrotermálního ošetřování. Jako druhá byla vybrána šamotová malta s obsahem hexametafosforečnanu sodného, jako zástupce materiálu určeného pro použití ve vysokých teplotách. A jako třetí byl vybrán cement, hydraulické pojivo. Jelikož se jedná dnes o jednu z nejpoužívanějších matric pro stabilizační a solidifikační technologie. Nebyly používány kromě simulovaného odpadu žádné přídatné látky.

2.2.1 Sádra

Byla použita sádra bílá od firmy Saint Gobain Formula. Jedná se o směs síranu vápenatého ($\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kdy $n = 0, \frac{1}{2}$ nebo 2). Tedy jde o směs α -sádry a β -sádry. [19]

Vlastnosti:

pH (20 °C): 7-8 (10 g / 100 ml destilované vody)

rozpuštnost: cca 8 g / l vody

Teplota rozkladu: od 140 °C na CaSO_4 a H_2O

přes cca 1200 °C na CaO a SO_3

Obsah hrubých částic (zbytek na síti 200 μm): $\leq 0,04 \%$

Obsah hrubých částic (zbytek na síti 90 μm): $\leq 4 \%$

Mísicí poměr (voda : sádra): 0,57 – 0,63 litru / 1 kg

Doba v tekutém stavu: do 3 - 10 minut

Doba zpracovatelnosti: do 3 – 15 minut

Doba tuhnutí (počátek dle ČSN EN 13279-2): 3 – 16 minut [19], [20]

2.2.2 Šamotová malta

Šamotovou maltu jsme použili s obsahem pojiva hexametafosforečnanu sodného vyrobenou firmou KERAVIT, spol. s r.o. Dle výrobce malta V-GIAC získává pevnost při teplotě nad 500°C a dále si ji zachovává i při nižších teplotách. Skládá se z žárovzdorného lupku s upravenou granulometrií, jílu a vazebné přísady hexametafosforečnanu sodného. [21]

Vlastnosti:

Žárovzdornost: min. 1670 °C

Obsah Al_2O_3 : 36 % (včetně max. 2 % P_2O_5)

Obsah Fe_2O_3 : 1,8 %

Zrnitost: 0 – 1 mm

Doba zpracovatelnosti: 3 hodiny [21]

2.2.3 Cement

Byl použit cement CEM II/B-S 32,5 R od firmy Východoslovenské stavebné hmoty. Označení tohoto cementu znamená, že jde o cement Portlandský směsný. Písmeno B značí obsah příměsí 0 – 5 %, písmeno S znamená příměs vysokopecní strusky (21 - 35 %). Tento cement má pevnost po 28 dnech tuhnutí 32,5 MPa, písmeno R vypovídá o rychlém nárůstu pevnosti již v počátku tuhnutí. [22]

Vlastnosti:

Obsah $SO_3 \leq 3,5 \%$

Obsah $Cl^- \leq 0,1 \%$

Doba zpracovatelnosti: 4 hodiny [22]

2.3 Příprava simulovaného odpadu

Pro posouzení hodnocení účinnosti solidifikační technologie byl vytvořen simulovaný odpad. Jako inertní část simulovaného odpadu byl použit písek, který byl pomocí síta zbaven větších kamínků. K písku bylo přimícháno menší množství $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ a směs byla homogenizována na kulovém rotačním mlýnu po dobu 5 minut. Byla vypočítána koncentrace měďnatých a chloridových iontů v simulovaném odpadu. Odpad byl uskladněn v plastové uzavíratelné nádobě, opatřen popisem a používán pro přípravu všech solidifikovaných těles.

2.3.1 Výpočet koncentrace měďnatých iontů v simulovaném odpadu

$$n_{Cu} = n_{CuCl_2}$$

$$\frac{m_{Cu}}{M_{Cu}} = \frac{m_{CuCl_2}}{M_{CuCl_2}}$$

$$m_{Cu} = \frac{m_{CuCl_2} \times M_{Cu}}{M_{CuCl_2}}$$

$$m_{Cu} = \frac{30,10g \times 63,546g/mol}{170,483g/mol}$$

$$m_{Cu} = 11,22g Cu^{2+}$$

Použité značení:

n_{Cu} ...počet molů mědi

11,22 g Cu^{2+} ... 951,07 g odpadu

x g Cu^{2+} ... 1000 g odpadu

$$x = \frac{11,22g \times 1000g}{951,07g}$$

$x = 11,80g Cu^{2+}/1kg$ odpadu

n_{CuCl_2} ...počet molů chloridu měďnatého

m_{Cu} ...hmotnost mědi M_{Cu} ...molární hmotnost mědi m_{CuCl_2} ...hmotnost chloridu měďnatého M_{CuCl_2} ...molární hmotnost chloridu měďnatého

2.3.2 Výpočet koncentrace chloridových iontů v simulovaném odpadu

$$n_{Cl} = 2n_{CuCl_2}$$

$$\frac{m_{Cl}}{M_{Cl}} = \frac{2m_{CuCl_2}}{M_{CuCl_2}}$$

12,52 g Cl^- ... 951,07 g odpaduy g Cl^- ... 1000 g odpadu

$$m_{Cl} = \frac{2m_{CuCl_2} \times M_{Cl}}{M_{CuCl_2}}$$

$$y = \frac{12,52 \times 1000}{951,07}$$

$$m_{Cl} = \frac{2 \times 30,10g \times 35,453g/mol}{170,483g/mol}$$

y = 13,16g Cl^- /1kg odpadu

$$m_{Cl} = 12,52g Cl^-$$

Použité značení:

 n_{Cl} ...počet molů chlóru m_{CuCl_2} ...hmotnost chloridu měďnatého n_{CuCl_2} ...počet molů chloridu měďnatého M_{Cl} ...molární hmotnost chlóru m_{Cl} ...hmotnost chlóru M_{CuCl_2} ...molární hmotnost chloridu měďnatého

2.4 Příprava solidifikovaných těles simulovaného odpadu

Aby byly zaplněny všechny tři formy, byla metodou pokusu zjištěna navážka 150 g pevného materiálu. Každá forma byla na výrobu 6 těles, krychlového tvaru o straně 18mm. Směs matrice, vody a případně vypočítaného množství odpadu byla v misce míchána do homogenní kašovité podoby a následně byla plněna do forem. Pomocí špachtle byla směs ve formě zbavena případných vzduchových bublin. Vrchní strana byla uhlazena. Tělesa byla ponechána při laboratorní teplotě na laboratorním stole 7 dní, aby se tvrdnutím ustálily zejména mechanické vlastnosti těles. Formy byly rozmontovány a pevná tělesa z nich byla opatrně vyjmuta. Po očištění forem a namazání závitů ložiskovým olejem byly tyto připraveny k plnění další směsí. Takto připravená tělesa byla dále využita na testování pevnosti v tlaku a na vyluhovací testy.

2.4.1 Výpočet navážek pro solidifikační směsi se sádrou

Poměr sádry a vody byl zjištěn z etikety na sádře, kde bylo udáno, že na 100 g sádry je potřeba přidat 57 - 63 ml vody. Pro naše tělesa byla zvolena přibližně střední hodnota 60 ml vody na 100 g sádry. Aby byl pokryt testováním co největší interval koncentrací, byly zvoleny hodnoty 0, 5, 25, 50, 75 % odpadu v solidifikátu. Nulová koncentrace byla zvolena jako srovnávací čistá matrice

Tabulka č. 1: Složení sádrových solidifikačních směsí

$w_{od} \cdot 100$ [%]	m_s [g]	V_{voda} [ml]	m_{od} [g]	m_{celk} [g]
0	150	90	0	150
5	142,5	90	7,5	150
25	112,5	90	37,5	150
50	75	90	75	150
75	37,5	90	112,5	150

Základní použité vztahy :

$$w_{od} = \frac{m_{od}}{m_{celk}}$$

$$m_{od} = w_{od} \times m_{celk}$$

$$m_s = m_{celk} - m_{od}$$

Použité značení:

w_{od} ... hmotnostní zlomek odpadu

m_{od} ... hmotnost odpadu

m_{celk} ... hmotnost celého pevného podílu

m_s ... hmotnost sádry

Příklad výpočtu 5% odpadu v matrici

$$m_{od} = w_{od} \times m_{celk}$$

$$m_{od} = 0,05 \times 150g$$

$$m_{od} = 7,5g \text{ odpadu}$$

$$m_s = m_{celk} - m_{od}$$

$$m_s = 150g - 7,5g$$

$$m_s = 142,5g \text{ sádry}$$

Aby bylo dosaženo 150 g pevné směsi s 5 % odpadu, bylo zapotřebí smíchat 7,5 g odpadu a 142,5 g sádry.

2.4.2 Výpočet navážek pro solidifikační směsi se šamotovou maltou

Výpočty pro navážky byly použity stejné jako v případě se sádrou. Bylo nutné upravit množství přidávané vody vzhledem k hustotě směsi. Směs se musí dobře plnit do formy a při tom nesmí být řídká, což vede v případě malty k prosakování vody mezi desky formy.

Tabulka č. 2: Složení maltových solidifikačních směsí

$w_{od} \cdot 100$ [%]	m_m [g]	V_{voda} [ml]	m_{od} [g]	m_{celk} [g]
0	150	50	0	150
5	142,5	50	7,5	150
25	112,5	50	37,5	150
50	75	50	75	150
75	37,5	50	112,5	150

Použité značení:

w_{od} ... hmotnostní zlomek odpadu

m_{celk} ... hmotnost celého pevného podílu

m_{od} ... hmotnost odpadu

m_m ... hmotnost malty

2.4.3 Výpočet navážek pro solidifikační směsi s cementem

Postup výpočtu navážek byl shodný s předchozími pokusy, opět bylo nutné zohlednit hustotu kaše v množství přidávané vody.

Tabulka č. 3: Složení cementových solidifikačních směsí

$w_{od} \cdot 100$ [%]	m_c [g]	V_{voda} [ml]	m_{od} [g]	m_{celk} [g]
0	150	65	0	150
5	142,5	65	7,5	150
25	112,5	65	37,5	150
50	75	65	75	150
75	37,5	65	112,5	150

Použité značení:

w_{od} ... hmotnostní zlomek odpadu

m_{celk} ... hmotnost celého pevného podílu

m_{od} ... hmotnost odpadu

m_c ... hmotnost cementu

2.5 Hydrotermální ošetření solidifikátů

Teoretickou oporou při této části experimentální práce byla kniha od autorů Byrappa a Masahiro Yoshimura. [23] Část solidifikátů byla hydrotermálně ošetřena. Tělesa byla vložena do teflonového pouzdra, navlhčena a v pouzdře uzavřena do ocelového reaktoru. Reaktory byly umístěny po dobu 7 dní do trouby nastavené na 150 °C. Teplota uvnitř trouby se pohybovala mezi 120 a 135 °C. Po 7 dnech byly solidifikáty z reaktoru vyjmuty a 1 den ponechány volně v laboratoři, aby vyschly. Dále byla u těles měřena pevnost v tlaku a byla podrobena vyluhovacímu testu. Takto ošetřená tělesa byla srovnávána s neošetřenými z hlediska pevnosti a chemické stability.

2.6 Charakterizace solidifikovaných těles simulovaného odpadu

2.6.1 Pevnost v tlaku

Měření bylo prováděno podle postupu popsaném v normě ČSN EN 196-1, kdy jsou zkušební tělesa postupně zatěžována dokud nedojde k jejich destrukci. [24]

2.6.1.1 Postup měření

Solidifikované těleso bylo upevněno na střed do lisu. Následně byl zatěžován silou až do rozdrčení, maximální síla byla odečítána na stupnici v kN. Vždy bylo měřeno 4 - 8 těles. Průměrná síla byla přepočítána na pevnost v prostém tlaku vyjádřená v MPa.

2.6.1.2 Výpočet pevnosti v prostém tlaku

$$R = F/A$$

Použité značení:

R – pevnost v prostém tlaku

F – maximální síla

A – plocha průřezu tělesa

Příklad výpočtu pevnosti v tlaku sádrového tělesa s 0% odpadu:

Měřením 8 těles byla zjištěna průměrná síla, kterou těleso udrží. Bylo to 4,5 kN. Těleso má stranu 0,018 m a tvar krychle. Plochu jedné strany tedy vypočítáme jako $(0,018 \text{ m})^2$.

$$R = F/A$$

$$R = 4500N/0,018^2$$

$$R = 13888888,89 Pa = 13,89 MPa$$

Tělesa z čisté sádry námi připravené mají pevnost v prostém tlaku průměrně 13,89 MPa.

2.6.2 Vyluhovací testy

Vyluhovací testy byly provedeny dle ČSN EN 12457-4 jako jednoduchá vsádková vyluhovací zkouška. Do skleněné uzavíratelné lahve o objemu 1250 ml byl navážen vzorek solidifikátu a doplněn desetinásobkem destilované vody (poměr S/L = 1:10) a umístěn na vibrační třepačku. Lahve byli protřepávány po dobu 24 h ± 30 minut při frekvenci 120 vibrací/minutu. Po 24 hodinách byla třepačka vypnuta a částice byly ponechány 15 minut usazovat. Výluh byl filtrován pomocí teflonové filtrační aparatury přes filtr ze skleněných mikrovláken. U filtrátu bylo upraveno pH na hodnotu kolem 2 pomocí kyseliny dusičné. Tato úprava zabraňuje vysrážení iontů mědi do doby měření. Filtráty byly uchovávány ve skleněných baňkách v chladicím zařízení. Koncentrace iontů mědi ve filtrátu byly měřeny na atomovém absorpčním spektrometru. [25]

3 VÝSLEDKY A DISKUZE

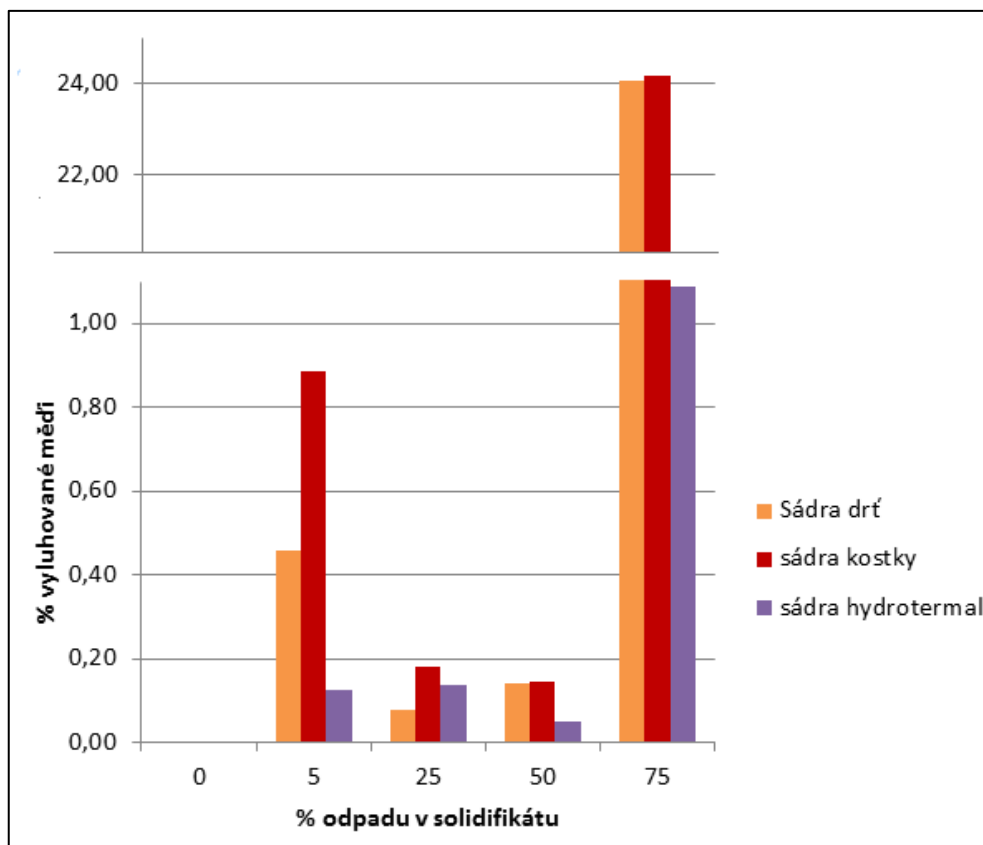
3.1 Studium vlivu hydrotermálního ošetřování sádrové matrice na S/S simulovaného odpadu

Pro studium vlivu hydrotermálního (HT) ošetření na S/S simulovaného odpadu bylo připraveno pět sad sádrových těles s rozdílným obsahem měďnatých iontů. V tab. 4 lze vidět, že obsah měďnatých iontů ve výluzích s rostoucím obsahem odpadu roste u všech typů těles. Nicméně, po HT ošetření těles obsah měďnatých iontů dosahuje při S/S množství odpadu 5, 50 a 75 % významně nižších hodnot ve srovnání s tělesy neošetřenými. Důvodem tohoto rozdílu může být hydrolyza CuCl_2 při HT podmínkách, kdy může docházet ke vzniku $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$. Vlivem zvýšeného tlaku v autoklávu se pravděpodobně mění rozložení i charakter pórů a to by mohlo také v určité míře přispívat k nižšímu vyluhování.

Tabulka č. 4: Koncentrace mědi ve výluzích sádrových těles

Množství odpadu	Koncentrace mědi ve výluzu		
	drť	monolity	drť – hydrotermal
[%]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
0	0,024	0,062	0,195
5	0,271	0,523	0,076
25	0,238	0,528	0,406
50	0,839	0,848	0,285
75	214,500	216,000	9,620

Na obrázku č. 1 můžeme porovnat kolik procent mědi se vyluhovalo z původního celkového obsahu mědi v jednotlivých tělesech. U solidifikátů s 5 % odpadu se vyluhovalo necelé 1 % mědi z celkového množství. Ze solidifikátů s 25 a 50 % odpadu se dokonce vyluhovalo pouze 0,2 % mědi. Z obrázku je dobře patrný vliv HT ošetření. U těles s 5 % odpadu je pokles množství vyluhované mědi o 0,8 %. U těles se 75 % odpadu je pokles největší a to dokonce o 23 %.



Obrázek č. 1: Množství vyluhované mědi v % v závislosti na množství odpadu v solidifikátu u sádrových těles.

3.1.1 Změny pevnosti v tlaku sádrových těles

Sádrová tělesa obecně nemají vysokou pevnost, zejména pokud přidáme do matrice příměs. Jejich pevnost se zvyšujícím se obsahem odpadu klesala. Sádrová tělesa při navlhčení ztrácí pevnost, ve vodě se nepatrně rozpouští, ve 100 ml vody 0,26 g. [26] Po HT ošetření pevnost v tlaku klesla u všech těles. Přehled naměřené průměrné pevnosti v tlaku solidifikovaných sádrových těles můžeme vidět v tabulce č. 5.

Tabulka č. 5: Pevnost v tlaku sádrových solidifikátů

$w_{od} \cdot 100$ [%]	Pevnost v tlaku solidifikátů [MPa]	Pevnost v tlaku solidifikátů hydrotermálně ošetřených [MPa]
0	13,89	neměřitelné
5	13,5	neměřitelné
25	neměřitelné	neměřitelné
50	neměřitelné	neměřitelné
75	neměřitelné	neměřitelné

3.2 Studium vlivu hydrotermálního ošetřování maltové matrice na S/S simulovaného odpadu

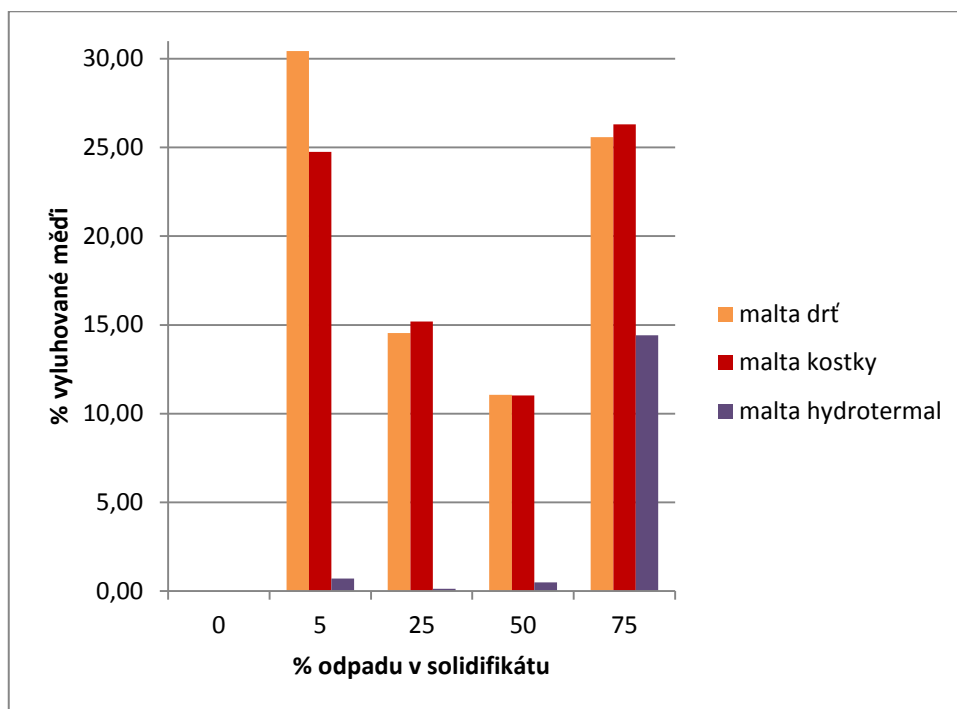
Pro studium vlivu HT ošetření na S/S simulovaného odpadu bylo připraveno pět sad maltových těles s rozdílným obsahem měďnatých iontů. V tab. 6 lze vidět, že obsah měďnatých iontů ve výluzích s rostoucím obsahem odpadu roste u všech typů těles. Na rozdíl od sádrových těles nesplňují maltová tělesa bez HT ošetření ani třetí výluhovou třídu. Po HT ošetření těles obsah měďnatých iontů dosahuje při S/S množství odpadu 5, 25 a 50 % významně nižších hodnot ve srovnání s tělesy neošetřenými. Po HT ošetření splňují, mimo těles se 75 % odpadu, všechna druhou výluhovou třídu dle zákona o odpadech tedy 5 mg / l. [1] Důvodem tohoto rozdílu může být doreagování některých složek směsi, zejména pak pojiva šamotové malty. Hexametafosforečnan sodný může s měďnatými ionty vytvářet komplex a tím snižovat jeho rozpustnost. Při přípravě těles nemusí všechno pojivo zreagovat. Při HT ošetření má možnost doreagovat, rychlost reakce pak může podpořit zvýšená teplota vlhkost v systému i zvýšený tlak.

Tabulka č. 6: Koncentrace mědi ve výluzích maltových těles

Množství odpadu	Koncentrace mědi ve výluhu		
	drť	monolity	drť – hydrotermal
[%]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
0	2,104	3,310	1,382
5	17,950	14,675	0,415
25	42,900	44,800	0,386
50	65,300	65,000	2,885
75	226,400	232,800	127,600

Na obrázku č. 2 můžeme porovnat kolik procent mědi se vyluhovalo z původního celkového obsahu mědi v jednotlivých maltových tělesech. U solidifikátů bez HT ošetření se vyluhovalo daleko větší množství mědi než u sádrových těles. U solidifikátů s 5 % odpadu se vyluhovalo až 30 % mědi z celkového množství. Ze solidifikátů s 25 a 50 % odpadu se vyluhovalo o polovinu méně mědi. Množství vyluhované mědi v % je u solidifikátů s 5 a 75 % odpadu srovnatelné. Můžeme si povšimnout výrazného účinku HT

ošetření. U solidifikátů s 5 % odpadu se po HT ošetření vyluhovalo o 29 % méně měďnatých iontů.



Obrázek č. 2: Množství vyluhované mědi v % v závislosti na množství odpadu v solidifikátu u maltových těles.

3.2.1 Změny pevnosti v tlaku maltových těles

Tělesa ze šamotové malty obecně mají nižší pevnost než sádrová tělesa, drolila se v ruce. Jejich pevnost se zvyšujícím se obsahem odpadu klesala, což bylo znát při drcení rukou. Maltová tělesa při navlhčení ztrácí pevnost stejně jako sádrová, ve vodě se nerozpouští, ale výrazně drolí. Může to být způsobeno rozpouštěním pojiva. Po HT ošetření došlo k nárůstu pevnosti v tlaku u všech těles a měli vyšší odolnost vůči působení vody, ale ani pak nedosahovala měřitelné pevnosti. Všechny maltové solidifikáty měli neměřitelnou pevnost v rámci možností našeho přístroje.

3.3 Studium vlivu hydrotermálního ošetřování cementové matrice na S/S simulovaného odpadu

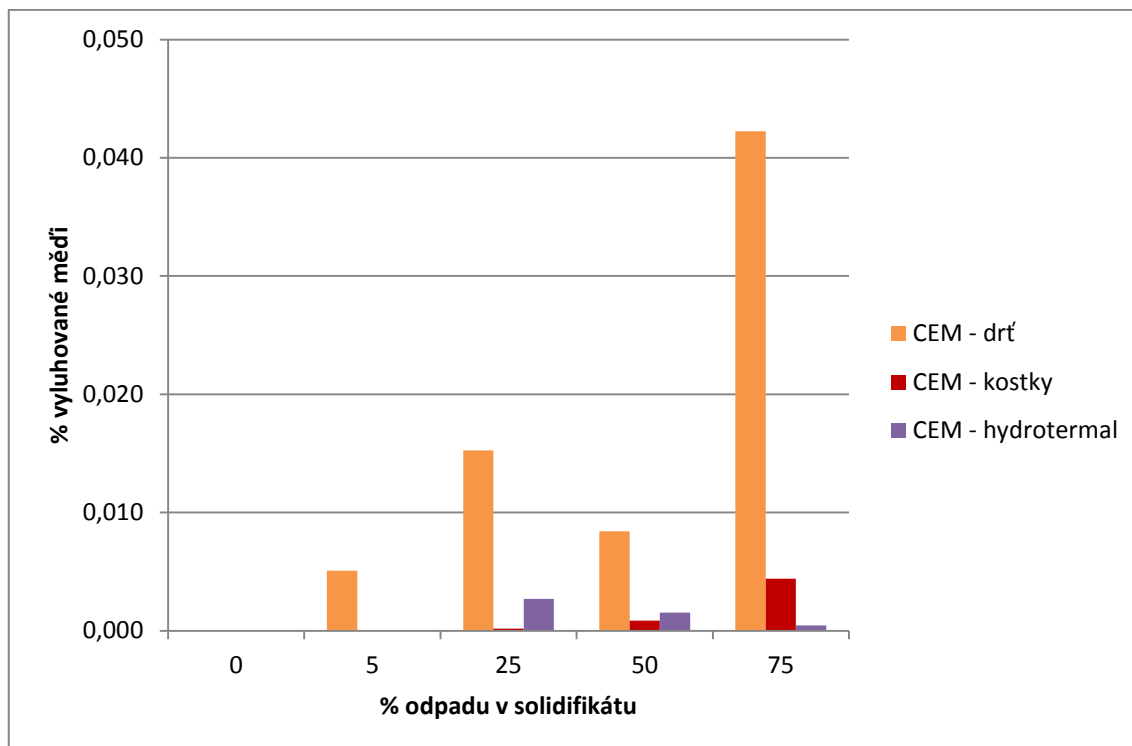
Pro studium vlivu hydrotermálního (HT) ošetření na S/S simulovaného odpadu bylo připraveno pět sad cementových těles s rozdílným obsahem měďnatých iontů. V tab. 7 lze

vidět, že obsah měďnatých iontů ve výluzích s rostoucím obsahem odpadu roste, výjimkou je solidifikát s 0 % odpadu. Vyloužila se u něj pozadřová koncentrace, kde měď pochází z formy pro přípravu těles, matrice u ní způsobila korozi. Po HT ošetření těles obsah měďnatých iontů dosahuje při S/S množství odpadu 25, 50 a 75 % nižších hodnot ve srovnání s tělesy neošetřenými. Cementová tělesa s 5 – 50 % odpadu splňují limit pro první výluhovou třídu (0,2 mg / l), tělesa se 75 % odpadu tento limit bezpečně splňují až po HT ošetření. Důvodem účinnosti HT ošetření může být doreagování jednotlivých složek systému a také změna vnitřní krystalové struktury v solidifikátech.

Tabulka č. 7: Koncentrace mědi ve výluzích cementových těles

Množství odpadu	Koncentrace mědi ve výluhu		
	drť	monolity	drť – hydrotermal
[%]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
0	0,080	0,053	0
5	0,003	0	0
25	0,045	0,005	0,008
50	0,050	0,005	0,009
75	0,372	0,039	0,004

Na obrázku č. 3 můžeme porovnat kolik procent mědi se vyluhovalo z původního celkového obsahu mědi v jednotlivých cementových tělesech. Můžeme vidět, že účinnost S/S pomocí cementové matrice je výrazně vyšší než u sádry a malty. HT ošetření sice snižuje množství vyluhované mědi u drcené formy solidifikátů, ale při porovnání s monolitickou formou HT neošetřenou dosahuje podobných hodnot výluhů, vyjma solidifikátu se 75 % odpadu, kde je jeho účinnost patrná.



Obrázek č. 3: Množství vyluhované mědi v % v závislosti na množství odpadu v solidifikátu u cementových těles.

3.3.1 Změny pevnosti v tlaku cementových těles

Cementová mají vysokou pevnost. Pevnost solidifikátů se zvyšujícím se obsahem odpadu klesala. Cementová tělesa na rozdíl od předchozích matic odolávají působení vody, jejich pevnost pak mírně klesá. Po HT ošetření pevnost v tlaku vzrostla u všech těles. Přehled naměřené průměrné pevnosti v tlaku solidifikovaných sádrových těles můžeme vidět v tabulce č. 5.

Tabulka č. 8: Pevnost v tlaku cementových solidifikátů

$w_{od} \cdot 100$ [%]	Pevnost v tlaku solidifikátů [MPa]	Pevnost v tlaku solidifikátů hydrotermálně ošetřených [MPa]
0	18,52	24,69
5	22,38	28,94
25	neměřitelné	24,69
50	neměřitelné	21,99
75	neměřitelné	14,66

ZÁVĚR

Byla provedena S/S simulovaného odpadu pomocí tří vybraných matric a to sádry, šamotové malty s hexametfosforečnanem sodným a portlandského směsného cementu. Solidifikáty byly připraveny v 5 koncentracích u všech matric a to 0, 5, 25, 50 a 75 %.

Pevnost v tlaku solidifikátů klesala v závislosti na použité matrici následovně: Cement > sádra > šamotová malta. Po HT ošetření u sádrových těles pevnost klesla, u cementových a maltových těles se pevnost zvýšila.

S/S pomocí sádrové matrice proběhlo úspěšně. Tělesa bez HT ošetření s 5 – 50 % splňují třetí výluhovou třídu (10 mg/l). Tělesa s HT ošetřením splňovala třetí výluhovou třídu všechna včetně těles se 75 % odpadu. Bylo zjištěno, že HT ošetření má pozitivní účinek na sádrové solidifikáty. HT ošetření snížilo množství vyluhované mědi a to nejvíce u tělesa se 75 % odpadu o 23 % z celkového množství obsažené mědi.

Při S/S pomocí šamotové malty s pojivem hexametfosforečnanem sodným bylo zjištěno, že šamotová malta velmi dobře reaguje na HT ošetření, zvyšuje svou pevnost a také množství vyluhované mědi výrazně klesá. U solidifikátů s 5 % odpadu se po HT ošetření vyluhovalo o 29 % méně měďnatých iontů. Šamotová malta je výrazně dražším pojivem než sádra a cement. A proto by se technologie s touto matricí v průmyslovém měřítku zřejmě neuplatnila.

S/S pomocí portlandského cementu je v dnešní době často používaná metoda pro odstraňování odpadů. Tato matrice se ukázala jako velmi vhodná pro S/S simulovaného odpadu. Ze všech tří matric má nejnižší množství vyluhované mědi. HT ošetření snižuje množství vyluhované mědi a to až pod hodnotu 0,01 mg/l u všech dříve uvedených koncentrací odpadu v solidifikátu. HT ošetření také zvyšuje pevnost cementových solidifikátů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. *Web ministerstva životního prostředí* [online]. [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: <http://mzp.cz/>
- [2] KIZLINK, Juraj. *Nakládání s odpady. Vyd. 1.* Brno: VUT FCH, 2007, 283 s. ISBN 978-80-214-3348-9.
- [3] Erdem, E. Özverdi, A. Environmental risk assessment and stabilization/solidification of zinc extraction residue: II. Stabilization/solidification. *Hydrometallurgy*. Amsterdam: Elsevier science BV, 2011, roč.105, č.3-4, s.270-276. ISSN 0304-386X
- [4] HLAVATÁ, Miluše. *Odpadové hospodářství. 1. vyd.* Ostrava: VŠB - Technická univerzita, 2004, 174 s. ISBN 978-80-248-0737-92007.
- [5] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů. Vyd. 1.* Praha: VŠCHT, 2005, 190 s. ISBN 80-708-0568-4.
- [6] Jirásek, J., Vavro, M.: *Nerostné suroviny a jejich využití.* Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR & Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3
- [7] SVOBODA, Luboš. *Stavební hmoty. 2. přeprac. a dopl. vyd.* Bratislava: Jaga, 2007, 400 s. ISBN 978-80-8076-057-1.
- [8] ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE. *Beton - vztah mezi strukturou a vlastnostmi.* Praha, 2010. Dostupné z: <http://tpm.fsv.cvut.cz/student/documents/files/MAIN/beton.pdf>
- [9] KAFKA, Zdeněk a Pavla ČUDOVÁ. Stabilizace/solidifikace odpadů obsahujících těžké kovy. *Chemické listy* [online]. Praha: Česká společnost chemická, 2001, roč. 95, č. 7, 400 - 403 [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2001/07-PDF/400-403.PDF>
- [10] SAINT-GOBAIN FORMULA. *Saint-Gobain Formula: Gypsum-and-plaster* [online]. [cit. 2014-04-25]. Dostupné z: <http://www.saintgobainformula.com>
- [11] WOODARD & CURRAN, Inc. *Industrial waste treatment handbook.* 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, c 2006, 518 s. ISBN 07-506-7963-8.
- [12] Mineralszone: fire-clay. MINERALSZONE.COM. [online]. [cit. 2014-04-30]. Dostupné z: <http://www.mineralszone.com/minerals/fire-clay.html>

- [13] SCHWARTZ, [edited by] Mel. JOHN WILEY & SONS. *Encyclopedia of smart materials*. New York: J. Wiley, 2002. ISBN 978-047-1216-278.
- [14] HOVORKA, František. *Technologie chemických látek. vyd. 1.* Praha: VŠCHT, 2005, 180 s. ISBN 80-708-0588-9. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/uid_isbn-80-7080-588-9/anotace/
- [15] SVAZ VÝROBCŮ BETONU. *Ebeton* [online]. [cit. 2014-04-25]. Dostupné z: <http://www.ebeton.cz>
- [16] KAFKA, Zdeněk a Jana PUNČOCHÁŘOVÁ. Pojiva a aditiva pro chemickou stabilizaci nebezpečných odpadů. *Chemické listy* [online]. Praha: Česká společnost chemická, 2002, roč. 96, č. 10, 800 - 804 [cit. 2014-04-29]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2002_10_04.pdf
- [17] Sunday A. Leonard, Julia A. Stegemann, Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings: Leaching studies, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 174, Issues 1–3, 15 February 2010, Pages 484-491, ISSN 0304-3894, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.078>.
- [18] Selda Yigit Hunce, Deniz Akgul, Goksel Demir, Bulent Mertoglu, Solidification/stabilization of landfill leachate concentrate using different aggregate materials, *Waste Management*, Volume 32, Issue 7, July 2012, Pages 1394-1400, ISSN 0956-053X, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.03.010>.
- [19] HET SPOL. S R. O. *HET Bezpečnostní list: Sádra bílá.* 2012. Dostupné z: <http://www.het.cz/cs/tmely-stuky-lepidla-stavebni-a-malirske-suroviny/stavebni-a-malirske-suroviny/sadra-bila/product.html?id=61>
- [20] HET SPOL. S R. O. *HET Technický list: Sádra bílá.* 2013. Dostupné z: <http://www.het.cz/cs/tmely-stuky-lepidla-stavebni-a-malirske-suroviny/stavebni-a-malirske-suroviny/sadra-bila/product.html?id=61>
- [21] SEEIF CERAMIC, a.s. *Materiálový list SC Z03/2010/112: ŽÁROVZDORNÁ ŠAMOTOVÁ MALTA V-GIAC.* 1. 4. 2010. Dostupné z: http://www.seeifceramic.cz/media/mat_listy/z03/V-GIAC%20.pdf
- [22] ČSN EN 197-1. *Cement - Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití.* Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012. Dostupné z: <https://csnonline.unmz.cz>

- [23] BYRAPPA, K a Masahiro YOSHIMURA. Handbook of hydrothermal technology: a technology for crystal growth and materials processing. Norwich, N.Y.: Noyes Publications, c2001, p. cm. ISBN 08-155-1445-X
- [24] ČSN EN 196-1. Metody zkoušení cementu - Část 1: Stanovení pevnosti. Praha, 2005.
- [25] ČSN EN 12457-4. Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 4: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním). Praha, 2003.
- [26] VOHLÍDAL, Jiří. Chemické a analytické tabulky. 1. vyd. Praha: Grada, 1999, 647 s. ISBN 80-716-9855-5

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

S/S Stabilizace a solodifikace

HT Hydrotermální

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek č. 1: Množství vyluhované mědi v % v závislosti na množství odpadu v solidifikátu u sádrových těles.	25
Obrázek č. 2: Množství vyluhované mědi v % v závislosti na množství odpadu v solidifikátu u maltových těles.	27
Obrázek č. 3: Množství vyluhované mědi v % v závislosti na množství odpadu v solidifikátu u cementových těles.	29

SEZNAM TABULEK

Tabulka č. 1: Složení sádrových solidifikačních směsí	20
Tabulka č. 2: Složení maltových solidifikačních směsí.....	21
Tabulka č. 3: Složení cementových solidifikačních směsí	21
Tabulka č. 4: Koncentrace mědi ve vyluzích sádrových těles	24
Tabulka č. 5: Pevnost v tlaku sádrových solidifikátů	25
Tabulka č. 6: Koncentrace mědi ve vyluzích maltových těles	26
Tabulka č. 7: Koncentrace mědi ve vyluzích cementových těles	28
Tabulka č. 8: Pevnost v tlaku cementových solidifikátů	29