



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV CHEMIE

INSTITUTE OF CHEMISTRY

**FIXACE TĚŽKÝCH KOVŮ V CEMENTOVÉ MATRICI
S PŘÍMĚSÍ PŘÍRODNÍHO ZEOLITU**

IMMOBILIZATION OF HEAVY METALS IN THE CEMENT MATRIX WITH THE ADMIXTURE
OF NATURAL ZEOLITE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Nikol Semerádová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. MARTIN VYŠVAŘIL, Ph.D.

BRNO 2017



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav chemie

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Nikol Semerádová
Název	Fixace těžkých kovů v cementové matrici s příměsí přírodního zeolitu
Vedoucí práce	Mgr. Martin Vyšvařil, Ph.D.
Datum zadání	31. 3. 2015
Datum odevzdání	15. 1. 2016

V Brně dne 31. 3. 2015

doc. Ing. Jitka Malá, Ph.D.
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

Koplík, J. Inhibice nebezpečných látek v alumináto-silikátových systémech. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Dizertační práce, 2012.

Rousková, J. Vlastnosti zeolitů a jejich uplatnění ve stavebních pojivech. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Bakalářská práce, 2014.

Erdem, E. et al. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 280, p. 309–314.

Hui, K.S. et al. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. Journal of Hazardous Materials, 2005, B127, p. 89–101.

Maha, M. et al. Immobilization of some heavy metals in cement pastes. Saarbrücken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Proveďte literární rešerši v oblasti využití cementových materiálů s příměsí zeolitu k fixaci těžkých kovů (uvedte způsoby fixace těžkých kovů v těchto materiálech a vyhodnoťte, pro které těžké kovy je tento druh solidifikace vhodný). Použité výchozí suroviny charakterizujte pomocí jejich vlastností (u těžkých kovů uvedte jejich toxické, případně jiné nebezpečné vlastnosti).

V experimentální části vyrobte vzorky cementových past s přidavkem různého množství rozpustných solí těžkých kovů [Cu(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Ba(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃, Cd(NO₃)₂ a Hg(NO₃)₂] bez a s příměsí přírodního zeolitu a stanovte jejich vyluhovatelnost pro vyhodnocení procesu solidifikace. Proveďte analýzu mechanických a mikrostrukturních vlastností vyrobených cementových past. Výsledky porovnejte v přehledných tabulkách a grafech. V závěru práce zhodnoťte dosažené výsledky. Rozsah diplomové práce - 60 až 80 stran.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

Mgr. Martin Vyšvařil, Ph.D.
Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Těžké kovy uvolňované do přírodního ekosystému tvoří značné riziko, a to nejen pro organismy, ale i pro zásoby vody v přírodě. Existuje řada analytických metod stanovení těžkých kovů, z nichž každá je vhodná pro jiný prvek a jeho charakter. Jelikož výsledky analýzy se uplatňují při procesu solidifikace a stabilizace, je nutno zajistit co nejvyšší korelaci mezi nebezpečným odpadem a solidifikačním médiem pro maximální inhibici toxických iontů. Práce se zabývá zkoumáním stabilizace těžkých kovů pojivy na bázi cementu s příměsí přírodního zeolitu a jejich možné využitelnosti pro solidifikaci těžkých kovů v rozpustné formě.

KLÍČOVÁ SLOVA

těžké kovy, zeolit, solidifikace, stabilizace, mechanické vlastnosti, cement, vyluhovatelnost, ekologie, ukládání odpadu, zdravotní rizika

ABSTRACT

Heavy metals released to the natural ecosystem constitute significant risks not only for organisms, but also for water supplies in the nature. There are a number of analytical methods for the determination of heavy metals. Each of them is suitable for different element and its character. Since the results of the analysis are applied during the solidification and stabilization, it is necessary to ensure the highest correlation between hazardous waste and solidification medium for maximum inhibition of toxic ions. This work investigates the stabilization of heavy metals binders based on cement base with admixture of the natural zeolite and its possible use for the solidification of heavy metals in soluble form.

KEYWORDS

heavy metals, zeolite, solidification, stabilization, mechanical attributes, cement, leachability, ecology, waste disposal, health risks

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Bc. Nikol Semerádová *Fixace těžkých kovů v cementové matrici s příměsí přírodního zeolitu*. Brno, 2017. 74 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie. Vedoucí práce Mgr. Martin Vyšvařil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje.

V Brně dne

Bc. Nikol Semerádová
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěla poděkovat Mgr. Martinu Vyšvařilovi, Ph.D. za pomoc při vedení této práce, za čas poskytnutý korekcím, za vstřícnost a ochotu, se kterou mi pomohl jak při psaní, tak při provádění měření a získávání údajů pro výzkumnou část práce.

OBSAH

1 ÚVOD.....	10
2 CÍLE PRÁCE	11
3 CHARAKTERISTIKA TĚŽKÝCH KOVŮ	12
3.1 Přirozený obsah těžkých kovů v cementech	12
3.2 Vybrané těžké kovy, jejich charakteristika a vliv na zdraví člověka.....	13
3.2.1 Chrom.....	13
3.2.2 Olovo.....	14
3.2.3 Baryum.....	15
3.2.4 Zinek.....	15
3.2.5 Měď.....	16
3.2.6 Zirkonium.....	17
3.2.7 Stroncium	17
3.2.8 Nikl.....	18
3.2.9 Kadmium.....	19
3.2.10 Rtuť	19
3.3 Vliv těžkých kovů na podloží, spodní vody, životní prostředí	20
3.4 Vyluhovatelnost těžkých kovů z odpadních materiálů	22
3.5 Analytické metody stanovení obsahu těžkých kovů.....	24
3.6 Způsoby stabilizace cementové matrice	28
3.6.1 Solidifikační technologie.....	29
3.6.2 Nové solidifikační technologie.....	31
3.6.3 Obaly pro solidifikované odpady	32
3.6.4 Stabilizace pojivy na bázi cementu	32
3.6.5 Solidifikace alkalicky aktivovaných popílků	34
3.6.6 Solidifikace alkalicky aktivovanou struskou.....	36
4 CHARAKTERISTIKA ZEOLITŮ	38
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	42
5.1 Popis prováděného experimentu	42
5.2 Složení směsí	42
5.3 Mechanické vlastnosti po 28 dnech zrání	47
5.4 Zkouška vyluhovatelnosti	52
5.5 Porozimetrie.....	56

5.6 REM zobrazení	60
6 ZÁVĚR.....	66
7 SEZNAM LITERATURY	68
8 SEZNAM TABULEK	73
9 SEZNAM OBRÁZKŮ	74

1 ÚVOD

V posledních desetiletích vzrostla míra pozornosti věnované ochraně životního prostředí, proto i ve stavebním odvětví je mu nutno věnovat značnou účast. Procentuální zastoupení odpadu vzniklého při výrobě stavebních materiálů a rovněž i při jejich demolici převyšuje 50 % celkové produkce odpadu, proto je tímto krokem možno ovlivnit mnohé.

Termín „těžký kov“ byl původně zaveden v souvislosti se škodlivými účinky kadmia, rtuti a olova; a odkazoval především na jejich hmotnost vyšší než hmotnost železa. Posléze však dostal tento výraz širší ráz v návaznosti na zvyšující se výskyt toxických iontů v přírodě. Dnes se do tohoto pojmu řadí toxické kovy i polokovy. Byly proto navrhovány i přesnější definice označení této skupiny prvků, žádné však nedosáhly výrazného uznání.

Zdroji většiny těžkých kovů je metalurgický průmysl, spalování fosilních paliv, prašné provozy a automobilová doprava. K dalšímu uvolňování dochází při průmyslových procesech využívajících jejich sloučeniny a při spalování odpadů a čistírenských kalů. To vše vede k akumulaci těžkých kovů v půdě a podzemních vodách, odkud se těžké kovy dostávají přímou cestou do rostlin a nižších živočichů. Část je opět vyloučena, avšak část zůstává v organismech již natrvalo a ovlivňuje tak jejich další vývoj i genetické predispozice.

Nelze ovšem tvrdit, že účinky těžkých kovů jsou vždy pro organismy pouze škodlivé. Některé z nich jako například měď a zinek, mají pro fungování lidského organismu zcela bazální význam. Problém nastává při jejich nadměrných dávkách, jež tvoří velký zásah do mechanismu bílkovin, enzymů i nukleových kyselin a kdy při dlouhodobém působení na lidský organizmus mají většinou karcinogenní účinky či nevratně poškozuji nervovou i oběhovou soustavu.

Solidifikací a stabilizací takovýchto látek v ekosystému se tedy můžeme vyvarovat existenčním problémům příštích generací a značně si usnadnit i fungování v současné době.

2 CÍLE PRÁCE

V teoretické části bude čtenář seznámen s problematikou těžkých kovů vyskytujících se v životním prostředí a rizikovými faktory jejich výskytu. Dále je tu nastíněn dopad zvyšujícího se obsahu iontů těžkých kovů ve volné přírodě, který má neblahé účinky na lidský organismus. Teoretická část také skýtá možnosti řešení problémů s těžkými kovy v dnešní době v podobě jejich fixování do různých matric, se zaměřením na fixaci do matrice cementové. V neposlední řadě se tu nachází i metody zkoumání a pozorování těchto prvků odebraných z různých částí ekosystému, čímž je jim dán tak diametrálně odlišný charakter, že je naprosto nelehkým úkolem je jakýmkoli způsobem globalizovat.

V experimentální části je sledována fixace vybraných těžkých kovů v cementové pastě s příměsí přírodního zeolitu a vliv na mechanické vlastnosti jako jsou objemová hmotnost, pevnost v tlaku a pevnost v tahu za ohybu po uplynutí 28denní doby zrání. Rovněž byla srovnána porozita jednotlivých záměsí a pozorován byl obsah těžkých kovů ve výluzích cementových past.

3 CHARAKTERISTIKA TĚŽKÝCH KOVŮ

3.1 Přírozený obsah těžkých kovů v cementech

Na toto téma proběhla studie provedená francouzskou univerzitou zabývající se stanovením stopových prvků v běžném portlandském cementu. Jelikož byl v posledních letech prokázán zvýšený obsah stopových prvků těžkých kovů v cementech, zvýšila se i míra pozornosti tomu věnované. Tento důsledek je připisován buď použitým surovinám, nebo použitým palivům. Suroviny jsou v tomto směru děleny na primární, kam se řadí vápence a jíly a poté sekundární, které tvoří především sedimenty či kaly. Přítomnost stopových prvků ve slínku a následně pak v portlandském cementu se může dramaticky podepsat na důsledcích tím způsobených. V první řadě, v průběhu slinovacího procesu mohou stopové prvky vyvolat změny fázové stability materiálu. Dokonce již bylo mnohými studiemi prokázáno, že může dojít k zabudování stopových prvků do slinkových fází. V druhé řadě dochází při hydrataci cementu k jejich uvolňování do pórů, kde mění hodnotu pH a mohou následně reagovat. Pravděpodobně jsou absorbovány některým z hydrátů, jako například křemičitanem vápenatým a jsou tímto způsobem zakomponovány do struktury C-S-H gelu nebo vznikají jako nové sloučeniny v podobě hydroxidů. Některé důsledky nastávají až po čase a jsou promítnuty na technických vlastnostech cementu, konkrétně pak na pevnostech v tlaku. Také dopad na životní prostředí z těchto cementových past musí být brán v úvahu. Ve skutečnosti se primárně odvíjí od schopnosti imobilizace stopového prvku z cementové pasty, přičemž kinetika jednotlivých prvků se velmi odlišuje. Což položilo základ četným studiím zabývajících se jedním či více z výše uvedených bodů. Nakonec byly vytrženy dva hlavní směry, přičemž v prvním z nich byly přidávány sloučeniny již v průběhu procesu slinování a byla zaměřena především na pozorování fázové stability a jejich důsledků na technologické vlastnosti. Na druhé straně byly stopové prvky přidávány v průběhu míchání v podobě rozpustných solí a cílem pozorování byl jejich dopad na hydrataci a následně pak na životní prostředí.

Francouzští výzkumníci po 2 dnech pozorovali vývoj dvou různých směrů. V první řadě došlo k poklesu pevností v porovnání s kontrolními vzorky u Cu, Zn, Cd a Pb, přičemž Cd a Pb vykazovaly pouze nižší hodnoty než kontrolní vzorky, kdežto u vzorků s přidaným Cu a Zn se hodnoty blížily nule. Nutno poznamenat, že přídavek Ni neměl na pevnosti přímý vliv. Tento vliv byl připsán zpožděné hydratační reakci, ke které po přidání sloučenin těžkých kovů došlo. Což dokazují i výsledky měření po 28 dnech, kde Cu a Pb

vykazují vyšší hodnoty než kontrolní sada a hodnoty získané pro Ni a Cd jsou s kontrolními srovnatelné. Pouze přidání sloučenin Zn vedlo k poklesu pevností v tlaku oproti referenčním skupinám [1].

Tab. 1: Pevnosti v tlaku ve 2 a 28 dnech [1]

Compressive strength (MPa)			
	28 days		
	2 days		
Control 1 (CEM I)	45.1 ± 1.5	69.6 ± 2.2	
Samples	0.18 mol/kg	0.018 mol/kg	0.18 mol/kg
Control 2 (Ca(NO ₃) ₂)	42.2 ± 0.5	64.5 ± 1.9	70.4 ± 2.7
Ni(NO ₃) ₂	40.4 ± 1.1	64.4 ± 1.2	69.2 ± 2.4
Cu(NO ₃) ₂	1.2 ± 0.0	71.9 ± 1.4	72.8 ± 2.3
Zn(NO ₃) ₂	1.0 ± 0.0	71.1 ± 1.9	62.9 ± 1.0
Cd(NO ₃) ₂	36.4 ± 0.4	65.3 ± 0.8	68.4 ± 1.6
Pb(NO ₃) ₂	22.5 ± 1.1	69.0 ± 2.3	81.2 ± 2.1

3.2 Vybrané těžké kovy, jejich charakteristika a vliv na zdraví člověka

3.2.1 Chrom

Chrom je amfoterní, světle bílý, lesklý, velmi tvrdý, ale zároveň i křehký kov. Patří do šesté vedlejší podskupiny periodické tabulky prvků a v životním prostředí se vyskytuje nejčastěji v podobách trojmocného a šestimocného chromu. Pro lidské tělo je však pouze Cr^{III} důležitým, ostatní formy vznikají průmyslovou cestou, přičemž Cr^{VI} je známý životu nebezpečný karcinogen. Při rozdělení dle rozpustnosti sloučenin chromu, lze jako zástupce rozpustných jmenovat CrCl₂, Cr(NO₃)₃ · 9H₂O, CrO₃, Cr(ClO₄)₃ · 9H₂O a z nerozpustných pak Cr(OH)₃ a Cr₂O₃. Využití chromu v průmyslu je široké – minerál chromit je využíván k výrobě chromitových cihel k obkládání vysokoteplotní průmyslové pece, v chemickém průmyslu zaujímá důležité postavení při výrobě barev a pigmentů, při zpracování kůží a ochraně dřeva, jako doplňující látka dále figuruje při výrobách inhibitorů koroze a rzi, textilu či tonerů do kopírovacích strojů. Do životního prostředí pronikají nejvíce formy Cr^{III} a Cr^{VI} jako důsledek lidské činnosti například v podobě prachových částic při spalování fosilních paliv, z cementáren, spaloven odpadů nebo jako emise z chladících věží. Při zaměření na chrom obsažený ve vodních tocích nutno podotknout, že ten je především výsledkem vypouštění odpadních vod z výroby barevné metalurgie, zpracování kůží, různých odvětví textilní výroby a výroby barviv a pigmentů. Za netoxický je

považován kovový chrom a soli chromu vyskytující se v oxidačních stavech II a III. Problém nastává při biotransformaci prvku v organismech, což může vést ke změně oxidačního čísla a tím i k velmi vysoké toxicitě. Za nejvíce toxikologicky nebezpečné jsou považovány soli chromu Cr^{VI} , kde při požití již malého množství dochází k poleptání sliznic, což může vést v konečných důsledcích k šoku až následné smrti; při inhalaci pak ke krvácení, vzniku vředů či perforaci nosní přepážky. Avšak nejzávažnějším důsledkem působení chromu zůstává jeho karcinogenita, mutagenita, alergenita a v posledních letech velmi zkoumaná teratogenita [2,3].

3.2.2 Olovo

Olovo je lidstvu známo již od středověku. Šedomodrý, měkký, tažný a dobře tvarovatelný kov, oblíben díky své kujnosti, odolnosti proti korozi a nízkému bodu tání. V ryzí formě se v přírodě vyskytuje vzácně a je převážně vázán v minerálech – anglesitu (PbSO_4), cerrusitu (PbCO_3) a jeho nejvýznamnější rudou je galenit (PbS). Tento amfoterní prvek páté hlavní skupiny periodické soustavy prvků se nejčastěji vyskytuje v oxidačních stavech II a IV a jeho ve vodě nerozpustné sloučeniny jsou především již zmíněné minerály. Z rozpustných je to pak například $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, známý zejména svou vysokou toxicitou a chronickými účinky na organismus člověka. Jeho negativní vlivy jsou dlouhodobě sledovány. Olovo se vstřebává převážně plícemi a trávicím ústrojím (u dospělých 5-10%, u dětí až 53%). Jeho vlivy zasahují zejména do krvetvorby a nervového systému, dále ovlivňují funkci ledvin, imunitního systému, trávicí a reprodukční soustavy. Při vyšších vstřebaných dávkách se kumuluje v kostech, játrech nebo ledvinách. Při trvalé expozici nízkým koncentracím může vést u dětí k poruše jejich chování projevující se onemocněním známým jako hyperaktivita či novějším označením ADHD. Zdroji olova v odpadních vodách jsou vedle metalurgického průmyslu a výroby akumulátorů také sklářský průmysl a odpadní vody ze zpracování vod nebo pálené spoje ze staršího měděného potrubí. Dříve bylo olovo používáno i do glazur a v současnosti je do životního prostředí rovněž uvolňováno z výroben pyrotechniky či z chemického nebo strojírenského průmyslu. Co se týče forem vyskytovaného olova, tak se velmi odvíjí od hodnoty pH a koncentraci oxidu uhličitýho – v kyselých vodách převládá ion Pb^{2+} , na rozdíl od alkalických vod, kde se setkáváme spíše s hydroxokomplexy $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-}$ a dikarbonatokomplexy $[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ [2,4].

3.2.3 Baryum

Baryum je stříbrně bílý kov, poměrně měkký, lehký, zásadotvorný a velice reaktivní, v přírodě se vyskytující v mnoha formách a sloučeninách. Nejčastější dvě formy barya přirozeně se vyskytujícího jsou sírany a uhličitany. Baryum patří do druhé hlavní skupiny periodické soustavy prvků a přirozeně se vyskytuje v pitné vodě a v potravě a vzhledem ke své nízké rozpustnosti ve vodě se v ní nachází v podobě malých částic sloučenin BaF_2 , BaCO_3 , BaSO_4 , které nabývají zanedbatelných hodnot toxicity a poté v podobě vysoce toxických rozpustných sloučenin $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , BaBr_2 a BaI_2 . Hlavním zdrojem barya v odpadních vodách jsou keramické výroby či z výroby barev, skla, papíru a televizních obrazovek. Široký záběr užívání mají sírany barya, které se využívají k výrobě již zmíněných barev a skla, dále pak cihel, dlaždic a gumy. Projevy rozpustných sloučenin barya na lidský organismus jsou především zažívací potíže, což souvisí s jeho zásadotvorností a vysokou rozpustností v kyselinách. Doba potřebná k vyloučení barya z organismu po vystavení jeho účinkům je 1-2 týdny, závisí na okolních vlivech, většina barya se však v těle kumuluje a je uložena v kostech či zubech. Při opakovaném působení dochází k chronickým poškozením a celkovému selhání srdce [5].

3.2.4 Zinek

Zinek je modrobílý lesklý kov, při vyšších teplotách velmi tažný. Na vzduchu se pokrývá vrstvou oxidu. Řadí se mezi amfoterní kovy a téměř výhradně se vyskytuje v oxidačním stavu Zn^{II} . V některých druzích odpadu se vyskytují z toxikologického hlediska závažné rozpustné soli zinku, například ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnI_2 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ZnSO_4 . K těm nerozpustným či málo rozpustným ve vodě patří ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnS , ZnF_2 , $\text{Zn}(\text{CN})_2$, ZnCO_3 , ZnSiO_3 , ZnC_2O_4 . Limitní pro rozpustnost zinku ve vodách je především rozpustnost ZnCO_3 , $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ nebo v silněji alkalické oblasti pak $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Hodnoty stability výše uvedených málo rozpustných sloučenin závisí na hodnotě pH a koncentraci veškerého CO_2 , jelikož hydroxid už při relativně nízkých teplotách dehydratuje na ZnO . Avšak při vyšších koncentracích křemíku může vzniknout tuhá fáze v podobě Zn_2SiO_4 , která má minimální rozpustnost při hodnotě pH rovné přibližně 9. Za primární zdroje zinku ve vodách se považují odtokové vody ze závodů zpracujících zinkové rudy, z moření mosazí, ze zpracování tuků, z povrchové úpravy kovů, nádoby ze zinku a pozinkovaných kovů, okapy, hnojiva, deponované čistírenské kaly [2].

Při expozici člověka ZnO dochází k tzv. nemoci slévačů, která vzniká při koncentracích vyšších než 15 mg/m^3 ve vzduchu. Zinek je nezbytným prvkem pro lidský organismus jako součást řady enzymů a antioxidačních procesů, populární jsou i doplňky stravy, jež zinek tělu dodávají – doporučená denní dávka je 15 mg/den pro muže a kolem $10 - 12 \text{ mg/den}$ pro ženu. Velmi dobře jsou prostudovány zdravotní důsledky nedostatku Zn projevující se např. zpožděním růstu, pohlavního dozrávání s projevy dermatitidy, atrofie varlat, anorexie (hubnutí) atd. [4].

3.2.5 Měď

Měď je ušlechtilý kov načervenalé barvy, používaný v různých odvětvích lidské činnosti již od starověku. Za dob Římské říše byla měď těžena především na ostrově Kypr, odkud byl posléze odvozen její latinský název. Mezi jeho charakterové vlastnosti patří výborná vodivost elektrického proudu, snadná komplexotvornost, značná měkkost a nestálost na vzduchu, což se projevuje za spolupůsobení kyslíku, oxidu uhličitého a vzdušné vlhkosti potažením tenkou vrstvou nazývanou měděnka ($\text{CuCO}_3 - \text{Cu(OH)}_2$). Ryzí měď se v přírodě nachází sporadicky a vyskytuje se především ve sloučeninách. Nejčastěji je nacházena ve formě sulfidů, mezi něž patří chalkosin (Cu_2S) a chalkopyrit (CuFeS_2). Dalšími minerály značného významu jsou kuprit (Cu_2O), malachit ($\text{CuCO}_3 - \text{Cu(OH)}_2$) a azurit ($2\text{CuCO}_3 - \text{Cu(OH)}_2$) [4].

V chemických sloučeninách se měď vyskytuje v oxidačních stavech I, II, III a IV jako na vzduchu velice nestabilní komplexní sloučeniny. Dle oxidačního stavu rozlišujeme různé povahy sloučenin mědi, z nichž základní jsou nerozpustnost ve vodě, která je charakteristická pro měďné sloučeniny, oproti měďnatým solím, které jsou velmi dobře rozpustné. Sem řadíme modrou skalici ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), chlorid měďnatý dihydrát (zelená krystalická látka), která se ve vodě rozpouští na modrý roztok. Z měďnatých sloučenin ve vodě nerozpustných lze uvést CuO , Cu(OH)_2 , CuF_2 , CuCO_3 a CuS . Obzvláště toxické jsou rozpustné soli iontů mědi, kde požití již pouhých $8 - 10$ gramů síranu měďnatého může být pro člověka smrtelné. Způsobuje toxicitu jater, ledvin a inhibuje krvetvorbu [2].

3.2.6 Zirkonium

Zirkonium je šedý až stříbřitě bílý kovový prvek známý pro svou odolnost vůči korozi, vysokou chemickou stálost a využití v jaderné energetice. Jeho objevení se datuje na konec 18. století německým chemikem M. H. Klaprothem. Minerální zirkon jako takový, je čtverečný krystal považovaný za nejstarší známý minerál na Zemi, ale není z něj lehké izolovat samotné zirkonium, toto průmyslové separování se provádí především Krollovým způsobem pro získání zirkonia bez obsahu kyslíku či dusíku, přičemž druhou alternativou je van Arkelova-de Boerova metoda založená na ZrI_4 . V přírodě se zirkonium nachází téměř výlučně vždy v doprovodu hafnia, a to v různých kombinacích po celém zemském povrchu. Přírodní zirkonium je směsí čtyř stabilních izotopů, z nichž největší zastoupení (51 %) má izotop ^{90}Zr . Mezi nejdůležitější užitkové nerosty pak řadíme – zirkon $ZrSiO_4$ a baddeleyit ZrO_2 .

V průmyslovém využití zaujímají přední pozice výroba slitiny zirkonia s 1,5 % cínu, která je využívána k potahování tyčí z oxidu uraničitého v reaktorech, jež je charakteristická krom vysoké odolnosti vůči korozi a záření i neobyčejně malou absorpcí tepelných neutronů. Dále je podstatnou výroba žáruvzdorných cihel, keramiky, glazur nebo oxidu zirkoničitého, taktéž je přidáván jako přísada do slitinových ocelí. Díky svému zbarvení a výbornému lomu světla je oblíben rovněž ve šperkařství. Z důvodu velmi nízké rozpustnosti je obsah zirkonia ve vodě či živých organismech, včetně člověka, rovněž velmi nízký. Avšak slitiny zirkonia jsou ve zdravotnictví využívány jako materiály pro výrobu různých tělních implantátů, kloubních náhrad a podobných aplikací [6].

3.2.7 Stroncium

Stroncium je čtvrtým prvkem z řady kovů alkalických zemin a krystalizuje v plošně centrované krychlové soustavě. Jedná se o lehký a velmi reaktivní kov, objevený na konci 18. století ve Skotsku. V kapalném amoniaku se rozpouští za vzniku černého roztoku a barví plamen do jasně červené, díky čemuž našel uplatnění v oblasti pyrotechniky. Nejdůležitějším minerálem stroncia je celestit – SrSO_4 a jako druhý následuje stroncianit – SrCO_3 , jejichž těžba je soustředěna především v Kanadě a Mexiku. Teplota tání tohoto prvku se pohybuje kolem $768\text{ }^\circ\text{C}$, přičemž teplota varu je $1381\text{ }^\circ\text{C}$. Kovové stroncium se stejně jako baryum připravuje nejlépe za vysoké teploty při redukci jejich oxidů, popřípadě elektrolýzou z roztavených chloridových lázní. Stroncium v podobě organokovových

sloučenin má vysokou reaktivitu, již za pokojové teploty je schopno reagovat s vodou i kyslíkem a na vzduchu se okamžitě pokrývá vrstvou nažloutlého oxidu.

Vzhledem k tomu, že se jedná o zásadotvorný prvek, je rozpustný v běžných kyselinách za vzniku solí. V největším rozsahu je využíváno SrCO_3 při vyrábění barevných televizních obrazovek, dále ve sklářském průmyslu pro výrobu katodových trubíc či v optice, díky vysoké míře indexu odrazu Sr_2TiO_3 , jež je považován za levnější alternativu diamantu. Co se týče působení stroncia na lidský organismus, lze ho přirovnat k atomům vápníku a je tedy zdravý neškodné [7].

3.2.8 Nikl

Nikl je stříbřito-bílý kov, který je velmi tvrdý a kujný, patří do osmé vedlejší skupiny periodické soustavy prvků. Mezi jeho charakteristické vlastnosti patří vedení elektrického proudu, dobrá odolnost vůči korozi a v neposlední řadě feromagnetismus. Výsadní postavení zaujímá nikl ve výrobě slitiny, kterých existuje přes tři tisíce. Používá se například při výrobě nerezové oceli, ale nejčastěji v kombinaci s železem, mědí (Monelův kov), chrómem, hliníkem a zinkem. Slitiny niklu mají celou řadu uplatnění jako je výroba mincí, šperků a v průmyslu - pro výrobu kovových předmětů, ke galvanickému pokovování, k barvení keramiky, k výrobě baterií a magnetů. Jeho stabilní sloučeniny obsahují jednoduchý ion Ni^{2+} , který se také vyskytuje ve vodách ve formě komplexů. Nikelnaté soli anorganických kyselin se řadí mezi velmi dobře rozpustné ve vodě. Z nerozpustných sloučenin pak lze jmenovat NiCO_3 , Ni(OH)_2 , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, NiO , Ni_2O_3 , NiF_2 , Ni(CN)_2 a silně nerozpustný NiS . Působení niklu na lidské zdraví se do značné míry odráží od jeho množství, formy a délky expozice. Samotný nikl a jeho soli jsou považovány za významné jedy způsobující hlavně dermatosy, otravy trávicího traktu, popřípadě astmatické záchvaty či bronchitidu, ale ty se objevují jen sporadicky. Dále jsou soli niklu podezřívány z karcinogenity, avšak toto tvrzení ještě podléhá hlubšímu zkoumání. Rizikové může být vdechování niklového prachu pro dělníky pracující v továrnách zpracovávajících nikl - při delší expozici takovému prostředí dochází k podráždění očí, sliznic a krku, z chronických onemocnění nejčastěji dochází k zánětům horních cest dýchacích [3].

3.2.9 Kadmium

Kadmium je bílý, měkký a velmi tažný kov, jež se na vzduchu pokrývá vrstvou oxidu a za vyšších teplot lehce reaguje s halogeny a je snadno rozpustný v kyselinách. Tento prvek je přirozeně klasifikován jako chalkofilní, a proto v redukční atmosféře při tuhnutí zemské kůry byl vyloučen převážně v sulfidové fázi. V přírodě se kadmium vyskytuje jako greenockit či CdS , nicméně jako jediný využitelný technický zdroj jsou považovány zinkové rudy s hladinou obsahu kadmia mezi 0,2 – 0,4 %. Při zpracování těchto hornin se tak kadmium dostává primárně do odpadních vod a jeho obsah v atmosféře je tímto rovněž zasažen vedle spalování fosilních paliv. Jeho největší využití spočívá ve výrobě různých slitin a galvanických článků – v podobě Ni-Cd akumulátorů, v menší míře posléze lze použít i jako antikoroziní materiál. Mezi jeho rozpustné sloučeniny lze především zařadit $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CdI_2 , $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$ a námi používaný $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [7].

Nachází se ve druhé vedlejší skupině periodické soustavy prvků a jak svou pozicí, tak vlastnostmi je velice podobný zinku, mezi hlavními odlišnostmi je pak nutné zmínit, že není amfoterní a jeho účinky na lidský organismus mají hlubší důsledky. V případě intoxikace organismu se hromadí především v ledvinách a játrech, což vede v pokročilejších fázích až k jejich selhání. V neposlední řadě má schopnost vytěsnit zinek z enzymů a tím ovlivnit funkci metabolických reakcí sacharidů a vylučování insulínu [8,10].

3.2.10 Rtuť

Rtuť je stříbrolesklý kov, který se jako jediný v laboratorních teplotách může vyskytovat v kapalně fázi. V přírodě se velmi vzácně vyskytuje v ryzí podobě, více pravděpodobné formy výskytu jsou rudy, z nichž nejběžnější je cinabarit neboli sulfid rtuťnatý. Světová cinabaritová naleziště mají obvykle obsah Hg kolem 1 %, až na španělský Almadén, který vykazuje hodnoty kolem 6 – 7 % Hg. Jedná se o ušlechtilý kov, a proto chemicky reaguje pouze s kyselinami, sírou a halogeny. Naproti tomu proti hydroxidům alkalických kovů a vzdušnému kyslíku je imunní. V dnešní době našla rtuť největší využití při Castnerově-Kellnerově způsobu výroby chloru a NaOH a neméně pak při výrobě amalgámů (slitin rtuti a Na, Ag, Au, Cu, Zn, popřípadě Cd), jež jsou běžně používány stomatology při plombování, pozlacování či postříbřování. Použití rtuti pro

extrakci drahých kovů amalgamací bylo známo již Španěly v 16. století, proto se s ní můžeme setkat při výrobě zlata i dnes. Dále se používá v elektrotechnickém a elektronickém průmyslu a menší míře se dává i do teploměrů, tlakoměrů a nanometrů. Rtuť figuruje nejčastěji ve svých sloučeninách v oxidačním stavu Hg^{II} a Hg^{I} , výjimečně v podobě Hg^{III} [7].

Rtuť je jeden z nejtoxičtějších prvků vůbec. Účinky jejích sloučenin na lidský organismus velice úzce souvisí s její formou, jako nejvíce rizikové je možno označit sloučeniny obsahující Hg^{II} a naopak u elementární rtuti je riziko téměř nulové. Toxicita sloučenin rtuti je přímo úměrná jejich rozpustnosti, avšak nejškodlivější jsou její páry pronikající do živých tkání pouhým stykem s pokožkou. Rtuť se řadí mezi kumulativní jedy, které se usazují v ledvinách, játrech a slezině a mohou tam setrvat i desítky let. Pokud nedojde k přímé expozici, je možná i kontaminace z potravin, primárně vnitřnosti (játra, slez), popřípadě ryby nebo sekundárně zemědělské plodiny ze zamořené půdy [9,10].

3.3 Vliv těžkých kovů na podloží, spodní vody, životní prostředí

V posledních desetiletích se hodně dbá na ekologickou výrobu v celé šíři výrobního procesu, a proto mnohdy označení daného materiálu jako ekologicky příznivé neznamena ve výsledku nic jiného než reklamní tah společnosti. Avšak jsou již dána hlediska, podle nichž lze objektivně porovnávat ekologickou vlivnost daného výrobku k našemu životnímu prostředí.

Jako první se uvádí kritérium energetické náročnosti výroby daného materiálu a nároky na neobnovitelné zdroje potřebné k jeho výrobě. Druhým nejvýznamnějším kritériem bývá recyklovatelnost daného materiálu po uplynutí jeho doby životnosti nebo doby možné využitelnosti, což je dnes velmi diskutovaným tématem mnohých kongresů a schůzí a týká se to velkého sortimentu nejrozličnějších výrobků, přičemž velká pozornost je soustředěna na problematiku využití rozdrčených anorganických staviv, jako je cihelný či betonový recyklovaný materiál. Třetím probíraným kritériem jsou pak náklady související s likvidací zbytků materiálů se zaměřením na obaly použité k jejich expedici s nutností dalšího skladování na k tomu určených skládkách. Přičemž i samotný materiál může být mnohdy nebezpečným odpadem a jeho využívání je proto limitováno zákonem [11].

Spotřeba kovů a metaloidů začala exponenciálně stoupat s rozvojem moderního průmyslu a techniky v celosvětové šíři, což znamená vážné nebezpečí pro biologickou rovnováhu přírody a v konečném důsledku i pro lidskou populaci. S tím je samozřejmě spojeno i zvyšování jejich výskytu v ovzduší a v životním prostředí globálně. Těžké kovy nejenže nepodléhají činnosti bakterií a plísní chemické degradaci, naopak díky mikroorganismům často dochází k umocnění jejich toxicity pomocí vstupu do komplexu s organickými látkami. Hlavním viníkem kontaminace životního prostředí jsou výroby a továrny na zpracování těžkých kovů, kde je způsobeno zamoření ovzduší v okolí těžebních a zpracovatelských závodů a posléze i kontaminace pitných a jiných vodních zdrojů. Kontaminace povrchových a podpovrchových vod vysokými koncentracemi těžkých kovů znemožňuje jejich optimální využívání a má řadu negativních dopadů, z nichž nejzávažnější je ohrožení zdravotního stavu obyvatelstva.

Konkrétně rtuť a obzvláště pak její alkylované deriváty působí populaci stále problémy kvůli vysokému výskytu užívání mořidel obilí, jež mají ve své struktuře metylртуť. Rovněž je za velmi nebezpečnou považována kontaminace mořských břehů či vod rozsáhlých jezer a ostatních velkých vodních ploch, kam ústí potrubní odpadní vody s vysokým obsahem anorganické rtuti. Při kontaktu s přírodním prostředím a živočichy se v něm přirozeně vyskytujícími se pomocí biotransformace dostává do potravního řetězce, pravděpodobným mezistupněm je nejprve mořská řasa a poté ryba.

Další velký podíl na objemu vypuštěných těžkých kovů do životního prostředí nesou fosilní paliva, konkrétně jejich spalování. Největším producentem jsou uhlí a nafty, jelikož mnohé druhy zahrnují ve své struktuře vysoké procento těžkých kovů a metaloidů (As, Se, Te), jež se při procesu spalování uvolňují do ovzduší v podobě kontaminovaného popílků. Ten po dopadu na zem znehodnotí půdu a prostřednictvím kovových iontů vyplavovaných dešti pak následně i povrchové a podpovrchové vody.

Definice těžkého kovu z toxikologického hlediska spočívá především v rozřazení podle relativní atomové hmotnosti, která musí svou hodnotou přesahovat 100. Dále je určující jejich schopnost za daných biologických podmínek chemickou reakcí ztratit jeden či více elektronů. A jako poslední a nejdůležitější faktor nutno uvést biologickou aktivitu zásadní pro živý organismus, ať lidský či zvířecí. Mezi nejdiskutovanější prvky se tu řadí kadmium, cín, antimon, wolfram a rtuť s olovem. Veškerý výzkum jejich účinků se zaměřuje především na metabolické pochody, čímž je chápáno jejich vstřebávání do

organismu, průběh metabolických systémů a pochody, jichž se těžké kovy účastní až po jejich vyloučení z organismu pryč.

Hlavním určujícím momentem na hodnocení toxicity daného prvku je biologický poločas vylučování. Jedná se o časový údaj vyjadřující pokles koncentrace měřeného těžkého kovu v zasaženém orgánu na polovinu původní hodnoty a je specifikován vztahem:

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{b}$$

Kde $\tau_{1/2}$ označuje biologický poločas, číslo v čitateli zlomku vyjadřuje hodnotu přirozeného logaritmu ze 2 a b je opět vylučovací konstantou [12].

3.4 Vyluhovatelnost těžkých kovů z odpadních materiálů

Nakládání s odpady se řídí zákonem č. 185/2001 Sb. v aktuálním znění a jeho prováděcími předpisy. Otázkou vyluhovatelnosti se zabývá vyhláška č. 294/2005 Sb., ze dne 11. července 2005, o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady.

Problematikou vyluhovatelnosti škodlivin, potažmo i těžkých kovů, do okolního prostředí skládky se zabývá hlava II specializovaná na odstraňování odpadů jejich ukládáním na skládky (K § 14 odst. 5 a § 21 odst. 5 zákona), konkrétně § 3 technické požadavky na skládky a podmínky jejich provozu je úzce zaměřen na umístění skládek, technické zabezpečení jejich provozu, těsnění, monitoring, popřípadě jejich uzavření a následnou rekultivaci [13,14]. Součástí vyhlášky je i příloha 3 – Vyluhovatelnost odpadů a třídy vyluhovatelnosti. Tato příloha stanovuje maximální přípustné hodnoty jednotlivých tříd vyluhovatelnosti a postup hodnocení vyluhovatelnosti jednotlivých odpadů (Tab. 2).

Tab. 2: Nejvyšší přípustné hodnoty pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti [14]

ukazatel	Třídy vyluhovatelnosti			
	I	Ila	Ilb	III
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
DOC(rozpuštěný organický uhlík)	50	80	80	100
Fenolový index	0,1			
Chloridy	80	1500	1500	2 500
Fluoridy	1	30	15	50
sírany	100	3000	2 000	5 000
As	0,05	2,5	0,2	2,5
Ba	2	30	10	30
Cd	0,004	0,5	0,1	0,5
Cr celkový	0,05	7	1	7
Cu	0,2	10	5	10
Hg	0,001	0,2	0,02	0,2
Ni	0,04	4	1	4
Pb	0,05	5	1	5
Sb	0,006	0,5	0,07	0,5
Se	0,01	0,7	0,05	0,7
Zn	0,4	20	5	20
Mo	0,05	3	1	3
RL (rozpuštěné látky) ¹⁾	400	8 000	6 000	10 000
pH		≥ 6	≥ 6	

Třída vyluhovatelnosti I stanoví nejvyšší přípustné limity obsahu stanovených škodlivin ve výluhu odpadu, aby mohl být uložen na skládku inertního odpadu. Třída vyluhovatelnosti Ila nebo Ilb stanoví nejvyšší přípustné limity obsahu stanovených škodlivin ve výluhu odpadu, aby mohl být uložen na některou ze skládek ostatního odpadu. Třída vyluhovatelnosti III stanoví nejvyšší přípustné limity obsahu stanovených škodlivin ve výluhu odpadu, aby mohl být uložen na skládku nebezpečného odpadu. Je tedy zřejmé, že vyhláška č. 294/2005 Sb. nestanoví třídy vyluhovatelnosti odpadů pro účely hodnocení jejich nebezpečných vlastností, ale jako jedno z kritérií pro určení skupiny skládek, na kterou mohou být uloženy. Výluhová třída č. III tedy nestanoví limitní hodnoty škodlivin ve výluhu nebezpečného odpadu, při jejichž překročení se odpad stává nebezpečným, ale maximální obsah škodlivin ve výluhu odpadu, který nesmí být překročen, aby bylo možné odpad uložit na skládku nebezpečného odpadu (tudiž na skládku vůbec).

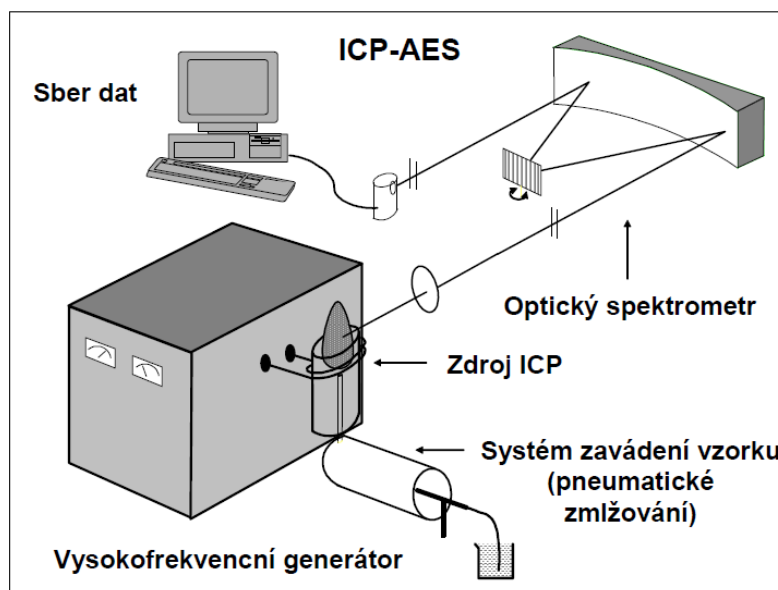
Vyluhovatelností těžkých kovů zapříčiněnou jejich rozpustností v určitých formách se ve svých výzkumech zabýval Ludwig, který je dělil do třech kategorií. První tvořily soli

rozpustné, kde uváděl případ Cr^{VI} , jež je možné jednoduše vyluhovat bez omezení jeho hodnotou pH, kupříkladu z popílku. Do druhé skupiny byly řazeny sloučeniny obsahující těžký kov ve strukturách nerozpustných oxidů či uhličitánů, jež byly samy o sobě lehce rozpustné až středně rozpustné. Riziko zde spočívalo v rozpustnosti obalového materiálu, který se řídil hodnotou pH. Závěrečná skupina pak zahrnovala sloučeniny za normálních podmínek nerozpustné, avšak tento fakt je měněn v závislosti na hodnotě pH [15].

3.5 Analytické metody stanovení obsahu těžkých kovů

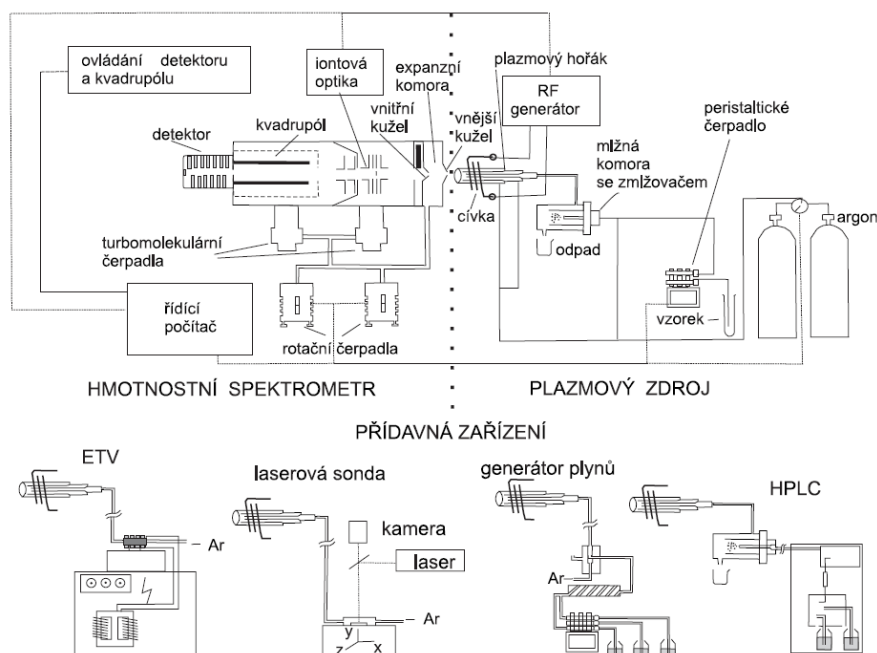
Nelze stanovit univerzální metodiku či postup pro odběr, zpracování a přípravu vzorků k dalšímu analyzování a ani pro stanovení těžkých kovů ve vzorcích přímo z ekosystému. Zvolená analýza musí rovněž korespondovat s charakterem konkrétního analyzovaného vzorku a shodovat se s účelem analýzy, matricí vzorku, formou výskytu sledovaného těžkého kovu a v neposlední řadě musí odvodit přítomnost komplexotvorných a interferujících složek [16].

Patrně nejvýhodnější analytickou metodou pro určení obsahu těžkých kovů je ICP-AES, neboli atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Jejím princip spočívá v simultánním nebo sekvenčním uspořádání, jež je schopno rychlého určení bohatého spektra kovových, přechodných, popřípadě nekovových prvků v širším koncentračním intervalu pohybujícím se mezi hodnotami 10^{-5} až 10^1 %. Posléze je možné zvýšení přesnosti pomocí zvolené předkoncentrační či separační technologie. Hlavním negativem uvedené techniky je bezesporu ekonomické hledisko a menší míra flexibilitnosti využití. Vyšší náklady spočívají především ve vysoké pořizovací ceně zařízení a dražším provozu, jež se připisuje spotřebě argonu. Globálně lze však pomocí ICP – spektrometrie vyhodnotit majoritní skupinu vzorků odebraných z půdy, vody, kalů, výluhů či tuhých odpadů nebo popílků. Tato analytická metoda je velice výhodná pro určení obsahu těžkých kovů v rozsáhlých sériích sobě si podobných vzorků s širokou škálou sledovaných analytů [17,18].



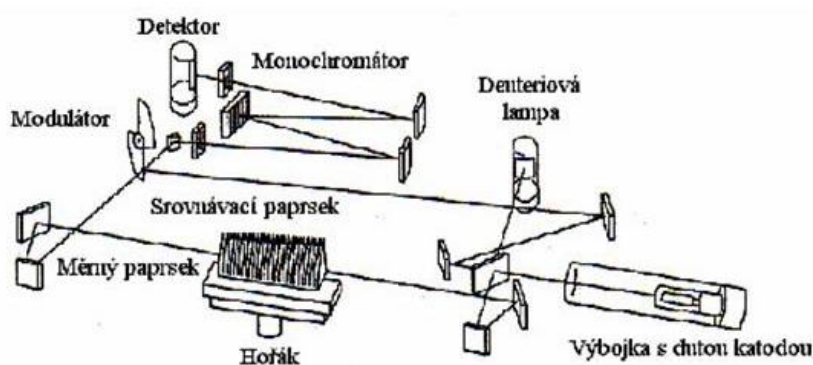
Obr. 1: Schéma emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem [19]

Hojně využívanou metodou pro analýzu obsahu těžkých kovů v kapalných vzorcích je ICP-MS neboli hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Jedná se o ultrastopovou analytickou metodu sloužící ke stanovení obsahu stopových množství jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Tato technika umožňuje analyzovat téměř všechny prvky od lithia po uran s citlivostí až jednotek ppt po stovky ppm.



Obr. 2: Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem [20]

Za zdaleka nejrozšířenější analytickou techniku v oboru stanovení těžkých kovů v odlišných zdrojích i složkách ekosystému je považována atomová absorpční spektrometrie. Má tři dílčí typy pro stanovení, a to plamenovou metodu (F-AAS), bezplamenovou metodu (ETA-AAS) a hydridovou metodu (H-AAS). Za pomoci koncentračních metod, při kterých lze výrazně zvýšit citlivost na markantní část prvků spadajících pod těžké kovy, včetně extrakce do organických rozpouštědel. Výhodou je vysoká aplikační flexibilita spolu s výhodnějšími pořizovacími náklady potřebnými pro přístrojovou techniku. Je využívána především pro mikrogramové záchyty emisí těžkých kovů a aerosolů z technologických provozů a výroben.



Obr. 3: Schéma atomového absorpčního spektrometru [21]

K těm klasičtějším metodám pak řadíme UV-VIS – spektrofotometrii, která se využívá ke stanovení těžkých kovů z různých oblastí životního prostředí. Trend využitelnosti této metody má klesající tendenci v oblasti ekoanalytiky, avšak stále ji lze potkat v analytických laboratořích, kde dnes slouží převážně již jen jako alternativní metoda. Největší využití měla při určování multivalentních těžkých kovů jako Ti, V, Mo, Zr, W, Nb a Ta.

Co se týče provozních stanovení obsahu těžkých kovů, dosahovaly v tomto odvětví největšího rozšíření metody elektroanalytické, které však již ustoupily do pozadí a dnes plní funkci pouze doplňkových nebo alternativních technologií. Využití v dnešní době nacházejí už jen jisté modifikace polarografických metod specializovaných na stopové koncentrace vybraných těžkých kovů, konkrétně pak Sn, Sb, Pb a Hg stanovených z vod či biologických materiálů.

Oproti tomu RTG fluorescenční spektrometrie se pyšní výbornými analytickými parametry umožňujícími multielementární určení vysokého počtu prvků kovového

i nekovového charakteru. Toto určení lze provádět na vzorcích jak v kapalném, tak i v tuhém stavu, a to v rozmezí 10^{-3} až do 10^2 %. Přičemž mezi přední pozitiva se řadí rychlost zpracování a vysoká míra reprodukovatelnosti. Na druhé straně však stojí pořizovací cena celého zařízení, která sahá až k osminásobku ceny AA – spektrometru a nedostatek vzorků z životního prostředí vhodných ke komparaci a kalibraci přístroje, proto je u nás zkoušení zaměřeno úzce na obsah těžkých kovů v popílcích, škvárách, zeminách a záchyťových membránových filtrech.



Obr. 4: Energiově disperzní fluorescenční spektrometr EX6600 Xenometrix [22]

Neopomenutelným faktem v oblasti kompletního posouzení případných účinků těžkých kovů při úniku do životního prostředí je podstata znalosti formy, v jaké se tam těžký kov nachází, s čímž souvisí i valence daného kovu; typy možných sloučenin, které je schopen tvořit; popřípadě jeho vazba. Rozpoznání těchto parametrů neboli speciace, se řadí k nejsložitějším procesům ekologické analytiky, jelikož na rozpoznání jednotlivých forem těžkých kovů v odebíraných vzorcích musí být brán zřetel, již při jejich odběru a přípravě, především jedná-li se o vzorky v kapalném stavu. Pro názornost lze použít příklad odběru podzemních vod, kde již při změně teploty dochází k významné přeměně fázových složení formou iontové změny těžkých kovů na neiontovou formu, vedoucí až k segregaci tuhé

fáze z roztoku a opomenuta nesmí být ani vhodnost konzervace nebo délka uskladnění vzorků v kapalném stavu. Oproti tomu vzorky složené z tuhé fáze podléhají přeměně forem obzvláště na základě působení okolního prostředí, kde mohou pozorované ionty těžkých kovů reagovat převážně oxidačními procesy se vzdušným kyslíkem nebo oxidem uhličitým, popřípadě může dojít k tepelné degradaci vlivem přítomných sloučenin v průběhu drcení či mletí. Proto je v takovýchto případech stěžejní důsledná volba metod pro identifikaci a následné určení, které jsou v souladu se specifickými vlastnosti analyzovaného vzorku [16].

3.6 Způsoby stabilizace cementové matrice

Zprvu je nutné vysvětlit, čím se proces stabilizace a solidifikace od sebe liší a definovat tyto pojmy. Stabilizace a solidifikace patří k nejvíce používaným a zároveň rozporupným pojmům v odvětví odpadového hospodářství. Jako stabilizaci lze označit souhrn fyzikálně-chemických a ryze chemických procesů směřujících k eliminaci nebo k podstatnému zpomalení vyluhovatelnosti škodlivých látek do okolního prostředí. Jedná se o přeměnu odpadového materiálu na produkt chemicky nerozpustný nebo velice těžce rozpustný za normálních podmínek a nebo jeho zachycení na vhodný sorbent.



Obr. 5: Mobilní solidifikační linka [23]

Naproti tomu solidifikace vyjadřuje přetvoření do pevného skupenství buď již stabilizovaných, popřípadě ještě původních odpadů. Tyto produkty jsou charakteristické svými dobrými fyzikálními vlastnostmi, jako je pevnost v tlaku či minimální rozpustnost. Mezi další pozitiva se rovněž řadí mechanické vlastnosti zajišťující bezproblémový transport do místa úložiště, které je vhodně zvolené v místech, kde se zeminy vyznačují vysokou mírou únosnosti. Tato úložiště jsou postavena na principu zpevnění odpadních látek původně plynného, kapalného či pevného skupenství za použití matrice tvořené organickým či anorganickým inertním materiálem. Proto lze solidifikaci považovat za mezní řešení odpadového hospodářství. Za odnož solidifikace lze považovat ještě fixaci, kde pouze malé částice odpadních látek chemicky reagují se solidifikačním médiem, popřípadě s ním tvoří směsi. Obdobným případem je enkapsulace, jež je speciálním řešením v případě, kdy jednotlivé části odpadu nemají schopnost uskupit se ve sloučeniny reagující se solidifikačním médiem, proto je nutné situaci vyřešit zapouzdřením dané látky dovnitř. V praxi pak funguje solidifikační médium jako obal, který odděluje nebezpečný odpad od životního prostředí.

Cílem obou hlavních procesů je redukce možné pohyblivosti toxických látek odpadu, přičemž solidifikace a stabilizace nebezpečných odpadů spočívá zároveň i v promíchání složek odpadu s pojivovým materiálem, zastupujícím v tomto případě solidifikační médium, který má po vytvrdnutí schopnost chemicky nebo fyzikálně navázat toxické ionty uvnitř své chemické struktury a tím pádem utlumit jejich pohyb. Hlavním záměrem je tedy minimalizace toxicity pomocí fyzikálních bariér na takovou míru, aby bylo zamezeno či při nejhorším značně oddáleno unikání toxické látky do okolního prostředí [24].

3.6.1 Solidifikační technologie

Pokud jde o trvalé uložení daného odpadního materiálu je nejčastěji využíváno technologií, jež kombinují nebezpečné látky s hydraulickými pojivy, která po smíchání s vodou samovolně tuhnou a tvrdnou jak na vzduchu, tak i pod vodou. Přičemž pro solidifikační technologie jsou nejvíce používány portlandské cementy, struskoportlandské a struskové cementy a v neposlední řadě i speciální rychlovazné cementy. Zásadní nevýhodou tohoto řešení je navýšení původního objemu odpadu až na dvojnásobné množství. Dalším řešením jsou nehydraulická pojiva, jež na rozdíl od hydraulických

tuhnou a tvrdnou pouze na vzduchu. A mezi nejfrekventovaněji využívaná se řadí jemné bílé vápno s vápenným hydrátem. Z pucolánových pojiv je používáno především jemně zrnitého popílku vzniklého při spalování práškového uhlí anebo popela ze spalování nebezpečných odpadů. A poslední metodou je možnost zpevňování odpadů v tuhoucích taveninách, jako jsou asfaltové (bitumenové) živice nebo kamenouhelné dehty či síra a tomu podobné.

Z praktického hlediska a podle odlišených solidifikačních postupů lze tedy technologie zpracování rozdělit do tří základních druhů, kterými jsou cementace, bitumenace a vitrifikace.

První uvedenou metodou je cementace, jejíž výsledné produkty se dají využít i pro stavební účely. Jedná se o postup využívající míšení odpadu nebo vodné suspenze kalů či zahuštěného koncentráту z průmyslových odparek s přidavkem písku a retardačních činidel ve vhodném poměru s cementem. Její použití je účelné především pro anorganické materiály jako jsou popílkы ze spalovacích procesů a odvodněné kaly z čistíren průmyslových odpadních vod. Provádí se za normální teploty s použitím běžných typů zařízení, tudíž je její nespornou výhodou i příznivá cena.

Druhou jmenovanou technologií byla bitumenace spočívající ve smísení odpadních látek s roztavenou hmotou na bázi asfaltových pojiv, jako jsou například bitumenové živice, kamenouhelný dehet, síra apod. Bitumenace je vhodná pro fixaci kalů nebo kapalných koncentrátů. Tento proces probíhá za zvýšených teplot a je nutno před použitím odpady vysušit na odparkách, ale v porovnání s cementací má vzniklý produkt menší objem a nižší vyluhovatelnost. Zprvu obalené částice odpadu „plavou“ v horké tavenině, avšak po přemístění do finální nádoby samovolným ochlazením tuhnou a ustalují se. Výhodou této metody je výjimečná biologická odolnost bitumenových pojiv a jejich vysoká míra hydrofobizace zajišťuje neproniknutelnou bariéru pro ionty těžkých kovů. Na druhou stranu nevýhodou je bezesporu únik nebezpečných látek při rozkladu a vysoušení odpadních materiálů za zvýšených teplotních podmínek a vzrůstající riziko požáru při styku s organickými rozpouštědly. Aplikace této metody se hodí pro popeloviny, filtrové prachy nebo fixaci kalů, ale není žádoucí při solidifikacizrnitých a kusových odpadů. Výsledný produkt může najít využití jako podkladní materiál při stavbě vozovek či různých izolačních vrstev.

Poslední zmíněnou metodou byla vitrifikace zakládající se na přeměně převážně anorganických odpadů při tavení za vysokých teplot na sklo. Může být použita i pro přetvoření organických látek, avšak pouze po přidání sklotvorných látek nebo odpadového skla. Všeobecně jsou sklotvorné látky už součástí odpadového materiálu, ale pro vyšší stabilitu budoucí skelné mřížky je ještě přidáváno drcené sklo, které zajistí spolehlivou základní matici produktu. Výsledný výrobek je charakteristický svou vysokou odolností proti působení vody i chemických látek a nesporně minimalizovaným objemem, jelikož jsou veškeré sloučeniny přeměněny na oxidy. Pozitivem této technologie je rovněž široký záběr aplikace díky své chemické odolnosti, a to i na odpady s vysokou koncentrací toxických a zdraví škodlivých látek. Vzniklé sklo je téměř nereaktivní, proto nalézá uplatnění i v různých oborech stavebnictví, vyrábí se z něj dlaždice, obklady, potrubí i střešní krytiny a nebo jako přídavek ke šterku do standardně používaných bitumenových směsí. Nicméně jej nelze použít v kombinaci s cementovými pojivy, jelikož dochází k reakci Ca(OH)_2 a skla. V globále je tato technologie využívána při eliminaci zbytků ze spaloven nebezpečného odpadu, odpadu silně radioaktivního nebo toxických filtrových prachů z jiných technologických výroben [25].

3.6.2 Nové solidifikační technologie

Většina soudobých solidifikačních a stabilizačních technologií se zakládá na použití portlandského cementu a jiných hydraulických pojiv, ne snad že by se tyto materiály neměly používat i v budoucnu, ale současně se, se stále vzrůstající tendencí, začínají rozšiřovat nové a perspektivní technologie, které se specializují na sorpční vlastnosti a vycházejí ze zachycování kontaminantů na sorbentu, uloženého pevně v solidifikované matici. Přidávají se povrchově aktivní aditiva zahrnující ve své molekule polární a nepolární složky, čímž se jeden konec molekuly sorbuje na organickou látku a druhý na cementovou matici. Další alternativou jsou modifikované jíly, jinak zvané organofilní, skládající se z bentonitu či montmorilonitu kvarterními amoniiovými ionty rozmístěnými mezi jednotlivými vrstvami hliníku a křemíku v jílech obsažených, kde zaujímají místo iontů kovů zde běžně se vyskytujících, jako jsou Li, Na, K, Mg a Ca. Průchod organických látek do molekuly je zajištěn díky kvarterním amoniiovým sloučeninám, které zvyšují vzdálenosti mezi vrstvami jílu a dávají tak možnost vzniku organické stacionární fáze uvnitř částic jílu. Vzniklý jíl má pak organické i anorganické vlastnosti, a proto je schopen

sorbovat organické látky, převážně pak polyaromatické sloučeniny, ropné zbytky a látky podobného charakteru. Prozatím v dalším zkoumání jsou technologie zakládající se na využívání emulzifikovaných asfaltů a rozpustných fosfátů a technologie používající modifikovaný sirný cement, silikáty nebo polymery [24].

3.6.3 Obaly pro solidifikované odpady

Nejhojnější využití mají ocelové obaly, jejichž hlavní předností je vysoká míra tuhosti při relativně malé hmotnosti. Značné negativum pak spočívá v malé korozivní odolnosti, která byla stanovena na maximálně 30 let uložení ve vlhkém prostředí.

Možnou alternativou jsou betonové obaly, které jsou charakteristické vysokou pevností v tlaku a rovněž velkou trvanlivostí a vodotěsností při relativně nízkých energetických nákladech na jejich výrobu. Avšak nevýhody skýtá velká hmotnost a příliš nízká pevnost v tahu, což vede k možné tvorbě trhlin [24].

3.6.4 Stabilizace pojivy na bázi cementu

Hlavním požadavkem při tvorbě takovéto solidifikační směsi je ideálně optimalizovat jeho složení, jelikož se jedná o cementovou matici, která už sama o sobě je velice energeticky náročná. Avšak značným negativem při použití cementu v případě solidifikačního materiálu je jeho přílišná citlivost na obsah určitých látek, jež mohou upravit probíhající hydratační reakce a následně pak ohrozit nabývání pevných struktur záměsí. A rovněž také nabývání na objemu přidaných odpadů způsobující značný problém při ukládání solidifikátu na skládkách a snížená odolnost proti účinkům korozivních činitelů. Naopak přidáním uhelného popílku je docíleno zvýšení imobilizační schopnosti solidifikátu a přidáním bentonitu obsahujícího sodík zase získá cementová matrice schopnost chemisorpce iontů těžkých kovů. Alkalické účinky cementu se projeví při stabilizaci a solidifikaci těžkých kovů nejvýrazněji na hodnotě pH, která vysvětluje vysrážení rozpustných kovů v podobě podstatně méně rozpustných bazických oxidů a hydroxidů. Souběžně s procesem vysrážení dochází i k nahrazování vápenatých iontů v nově se tvořící struktuře stejně velkými ionty těžkých kovů.

Vzhledem k tomu, že je ze zákona dáno, že kaly pro svou předpokládanou odlučitelnost kapalně fáze nesmí být deponovány na skládkách všech kategorií, je nutno je před uskladněním stabilizovat. A pro tyto účely je využíván cement s přídavkem elektrárenského popílku, jež byl mimo jiné stanoven jako ideální pro solidifikaci galvanických kalů [26].

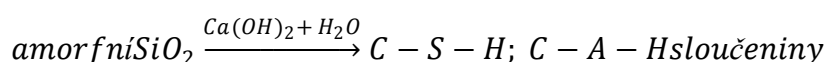
Otázkou solidifikace se rovněž zabývají společnosti zabývající se likvidací komunálních odpadů, kde množství solí těžkých kovů obsažených v odpadních produktech z druhostupňového čištění spalin či v komunálním popílku mohou být rozptýleny po deponiích či vyluhovány v důsledku kyselých dešťů. Těmto příčinám lze zabránit solidifikací na bázi cementu, kde dochází ke smíšení popílku z prvního stupně přečištění spalin a odpadního produktu z druhého stupně s cementovou pastou. K deponování je poté odvážen kašovitý produkt následně tuhnoucí v litých vrstvách po dobu 48 hodin. Vysoká alkalita prostředí je nepříznivá pro rozpustnost těžkých kovů a většina škodlivin je navíc silně mechanicky a chemicky vázána ve struktuře solidifikátu. Touto problematikou se blíže zabíral Ubbriaco, který věnoval pozornost především solidifikaci cementových past ve spojitosti s komunálním popílkem za pomoci rentgenové difrakční analýzy a analýz termických. Ve svých výsledcích uvádí, že obsah popílku v cementových suspenzích vede ke zpomalení hydratační reakce kalciumsilikátů v počáteční fázi tuhnutí a tvrdnutí, kde dochází ke vzniku sádrovce a ettringitu. Připisuje se to účinkům přítomného ZnO ze spalování zinkových baterií. Čím více je zvýšen obsah sádrovce, tím méně se v průběhu hydratačního procesu vytváří C-S-H gely a volné vápno v cementových suspenzích. Dále byla Ubbriacem pozorována tvorba hydrátů kalciumchloroaluminátu s ohledem na pokročilost hydratace, což souviselo s pozorováním klesajícího obsahu volných chloridů NaCl a KCl na spektru rentgenové analýzy. Poté deklaroval pokles koncentrací jednotlivých těžkých kovů jako Pb, Cr, Zn, Cu, Cd a Ni v závislosti na solidifikačních procesech stanovených z množství jejich výluhů, až na chrom v oxidačním stavu Cr^{VI} , kde byla při testování zjištěná hodnota lehce vyšší [27].

Naproti tomu imobilizačním mechanismem olova v cementové matici se zabýval Lee, který si pro simulaci odpadu vytvořil roztok dusičnanu olovnatého s hydroxidem sodným o pH rovno 8,5, jež výsledně aplikoval ve vysušeném stavu. V odpadu se nacházely především krystalické fáze $[\text{Pb}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3]$ s $[\text{Pb}_6\text{O}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4]$. Následně byly určeny na rentgenovém difraktometru po dvoudenní době zrání cementové pasty s obsahem cementu ve výši 90%, konkrétně $[\text{Pb}_2(\text{NO}_3)(\text{OH})_3]$ a vedle něj nově vzniklý

produkt leadhillit $[\text{Pb}_4\text{SO}_4(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$, $3\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, krom toho dvě fáze obsahující olovo nebyly určeny. Lee rovněž uvádí, že vznik leadhillitu probíhá až sekundární reakcí olova se síranem a oxidem uhličitým v pórech cementového tmele, přičemž nebyla shledána přítomnost následujících: $\text{Pb}(\text{OH})_2$, cerussitu PbCO_3 , hydrocerussitu $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ a angelsitu PbSO_4 . V menší míře bylo zaznamenáno olovo v podobě adsorbátu na povrchu cementového tmele a následně pak ve větší míře se vyskytovalo v mezizrnném prostoru cementu, kde se usazuje křemík nahrazující vápenaté ionty, což umožňuje začlenění olovnatých iontů v podobě roztoku do struktury C-S-H gelu čímž vzniká C-Pb-S-H gel okolo jednotlivých zrn cementu [28].

3.6.5 Solidifikace alkalicky aktivovaných popílků

Tradiční vysokopecní elektrárenský popílek vykazuje zpravidla pucolánovou aktivitu, čímž se rozumí odezva na reaktivní formy oxidu křemičitého (SiO_2) či oxidu hlinitého (Al_2O_3), popřípadě hlinitokřemičitanů s hydroxidem vápenatým, která probíhá za normálních podmínek. Pucolány samy o sobě nemají žádnou schopnost vazby, té nabývají až po smísení s hydroxidem vápenatým a vodou, poté mohou tuhnout/tvrdnout a získat stálost jak na vzduchu, tak ve vodě. Touto reakcí vzniknou produkty podobné hydratačním produktům portlandského cementu C-S-H gelům a hexagonální hlinitany (C_4AH_{13}). Schéma daného procesu uvádí následující rovnice:



Všechny typy vysokopecních popílků jsou řazeny mezi technogenní pucolány a jejich rozhodující vlastnost při využití tvoří právě, již zmíněná, pucolánová aktivita. Jež je vyjádřením schopnosti reakci daného pucolánu při kontaktu s vodou a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ za vytvoření vazných hydratačních produktů. Jelikož má hydroxid vápenatý ve vodním prostředí velmi vysoké pH a nízkou rozpustnost, je probíhající reakce podstatně pomalejší ve srovnání s reakcí aktivovaných alkalických kovů. A to v důsledku výskytu snížené koncentrace OH^- iontových skupin v roztoku [29].

Ke vzniku hydrosilikátů a hydroaluminátů vápenatých dochází při provádění solidifikace popílků a strusky v důsledku odezvy přítomných složek, přičemž může dojít k napojení iontů těžkých kovů do jejich struktury. Procesy, jež navázání umožňují, jsou

chemisorpce, srážení, substituce, případná tvorba povrchových sloučenin či jejich kombinací [26].

Palomo studující podrobně solidifikaci chrómu a olova v popílcích aktivovaných 8M NaOH v tvrzených matricích za teploty 85 °C srovnávala svoje výsledky s cementovými matricemi tvrzenými za teploty 21 °C. Ke srovnání byly použity FTIR a XRD analýzy, jež prokázaly vznik hydroxysodalitu a herschelitu v referenčních vzorcích matric. Do směsi byl rovněž přidáván v podobě oxidu chromitého chróm Cr^{IV} , jež díky provedení analýz potvrzuje přítomnost tetrahydrátu chromanu sodného za běžných podmínek velmi dobře rozpustného, proto se dá lehce stanovit jeho vyšší koncentrace ve výluhu z aktivovaných popílkových matric. Podobně na tom byly i cementové matrice, co se týče chromanu vápenatého, díky kterému byly následně zvýšeny pevnosti v tlaku. Další testování probíhalo s přidáním dusičnanu olovnatého, kde byl zaznamenán vznik velice těžce rozpustného Pb_3SiO_5 , který má taktéž schopnost výborně se z matrice imobilizovat, ale způsobuje klesání pevností a rovněž inhibici hydratačních reakcí cementu [30].

Popílkem třídy F se ve svých studiích zabývali Zhaohui s Yunpingem, kteří solidifikovali tento popílek s obsahem CaO okolo 2,6 % za použití vodního skla ve funkci zásaditého aktivátoru, jež se na výsledcích projevil v podobě vzrůstu pevnosti solidifikátů se zvyšujícím se podílem aktivační přísady, avšak pohled z ekonomické stránky věci napovídá omezit obsah těchto přísad pod 20 %. Velkou roli ve výsledných pevnostech solidifikátu hraje i mineralogické složení daného popílku neboli jeho poměr $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ sloučenin, což je silikátový modul vodního skla. Pro testování prováděná Zhaohui s Yunpingem byl použit popílek s obsahem kyselých oxidů přes 93 % a vodní sklo mající silikátový modul roven 1,64. Přičemž za teploty tvrzení těchto zkušebních vzorků pod 55 °C se dostávalo velice nízkých pevností, což vedlo k závěru, že aktivace není projevena v tak velkém rozsahu jaký byl očekáván a je zapotřebí urychlit jednotlivé pochody. Proto byla navýšena teplota při procesu tuhnutí a tvrdnutí na 60 °C na celých 24 hodin, kde byly výsledkem značně vyšší pevnosti. Při dalším navyšování teploty se markantní vliv na pevnost neukázal, proto byla teplota 60 °C stanovena jako ideální pro proces solidifikace. Nakonec pokusy vedly ještě ke snížení hodnoty silikátového modulu až na hodnotu 1, čehož bylo docíleno hydroxidem vápenatým postupně se projevujícím navyšováním pevností skrze krystalizující nezreagované či přebývající zbytky křemičitanu sodného,

jehož krystaly nabývají finální podobu nerozpustných hydrátů křemičitanu sodného o chemické podobě: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 5-9 \text{H}_2\text{O}$ [31].

3.6.6 Solidifikace alkalicky aktivovanou struskou

Struska vzniká při tavení železné rudy ve vysoké peci, tzv. vysokopecní struska se vytvoří ochlazením žhavé strusky na odvalech. Jedná se o latentně hydraulický materiál, přičemž tyto vlastnosti jsou podmíněny jeho chemickým a fázovým složením a obsah amorfni fáze je rozhodujícím faktorem. Ochlazení žhavé strusky, výchozí teplota taveniny a poměr sklotvorných oxidů jsou určujícími činiteli množství i kvality amorfni fáze. Při jejím využití pro imobilizaci těžkých kovů se musí nejdříve podrobit procesu alkalické aktivace, kde je smíšena s vhodným alkalickým aktivátorem. Mezi nejpoužívanější aktivátory se řadí roztoky křemičitanu, hydroxidu a uhličitanu sodného nebo draselného. Vzniklá směs má poté schopnost tuhnout a tvrdnout obdobně jako portlandský cement [32].

Následný proces imobilizace pak probíhá jako reakce roztoků s přítomností draselné či sodné složky v podobě hydroxidu, uhličitanu či křemičitanu a sloučeniny se síťovou vazbou $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ popřípadě $\equiv\text{Al}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, jež je obsažena v aluminosilikátech i v oxidu křemičitém. Přidáním alkalického aktivátoru v průběhu solidifikace je zapříčiněna tvorba reakčních nízkomolekulárních částecek již v počáteční fázi tvorby, což nese důsledky pro pevnost vzniklé struktury amorfniho charakteru. Výhodnost alkalické aktivace je založena na schopnosti rozmístění sítě na stavební kameny a zakomponování těžkých kovů do svých nových struktur [25].

Vysokopecní struska se vyskytuje v několika různých podobách a druzích, pro účely solidifikace se nejvíce hodí granulovaná struska aktivovaná uhličitanem, křemičitanem popřípadě hydroxidy alkalických kovů. Touto aktivací je zaručena podpora budování amorfniho C-S-H gelu. Provedené studie zabývající se problematikou aktivované strusky dokazují, že při její aplikaci ve smyslu pojiva jsou imobilizovány ionty Ba^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} a Zn^{2+} s prokázanou účinností 99,9 %. Naopak nejnižší míru imobilizace vykazovaly ionty Cr^{VI} a při zvýšeném obsahu zinečnatých iontů docházelo ke snížení imobilizační schopnosti strusky, a to již při obsahu 20 g na 100 g strusky. Jako další negativum je nutno uvést, že při zvýšení obsahu iontů kadmia v aktivované aluminosilikátové struktuře dochází k markantnímu poklesu pevností, což v menší míře rovněž platí i pro ionty mědi

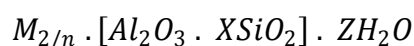
a zinku. Alkalicky aktivované struskové pojivo má také vliv na odolnost vůči korozivnímu prostředí, která se zvyšuje především v oblastech působení síranů, hořečnatých solí nebo amonných iontů. A v neposlední řadě jsou tato pojiva v dlouhodobém horizontu stálejší než portlandský cement [26].

Puertas se zabývala rozdíly ve složení pórovitého roztoku z aktivovaných vysokopecních strusek a konečným produktem a z jejích studií je patrné, že aktivace vodním sklem v C-S-H matricích má malou míru uspořádanosti a také i nízký poměr Ca/Si, oproti tomu disponuje vyšším stupněm polymerace v porovnání se strukturami aktivovanými NaOH. Ty jsou charakteristické vysokou uspořádaností, z čehož plyne vyšší obsah krystalické fáze, dále vyšší poměr Ca/Si a rovněž bylo v této sloučenině obsaženo větší množství atomů hliníku. Dále se Puertas zabývala studováním aktivace směsi strusky a popílku, kde ve svých výsledcích uvádí, že k největšímu ovlivnění výsledných produktů hydratačních procesů dochází v důsledku zvolené koncentrace aktivátoru, poměru popílku a strusky a teploty za jaké celý proces probíhá. Teplota ovlivňuje růst počátečních pevností, především když při tvrdnutí dosahuje 65 °C, avšak při porovnání za delší časové období došlo k obrácení hodnot a vyšších pevností dosahovaly zkušební tělesa tvrdnoucí při teplotě 25 °C. Puertas nezjistila přítomnost hydratovaných alkalických aluminosilikátových polymerů, ale zaznamenala vznik C-S-H gelů jako hlavního hydratačního produktu a zvýšenou míru koordinace hliníku, doplněného o mezivrstvu iontů sodíku [33].

4 CHARAKTERISTIKA ZEOLITŮ

Přírodní zeolit je nerostná surovina vulkanického původu řazená mezi krystalické aluminosilikáty alkalických kovů. Je znám od starověku a uplatnění nachází v mnoha odvětvích průmyslu, přičemž v dnešní době rozlišujeme na 150 druhů syntetických zeolitů.

Prostorová vnitřní stavba zeolitu spočívá v uspořádaných tetraedrech SiO_4 a AlO_4 , jejichž vzájemné propojení je přes vrcholové kyslíky. Tímto spojením pak vzniká systém dutin a kanálků obsahující volné a lehce vázané molekuly vody či kationty alkalických kovů. Rozměry tohoto vnitřního systému umožňují i průchod příbuzných látek bez strukturního porušení. Tyto molekuly je zeolit schopný uvolnit a případně zpětně navázat, a to až do 30 % jeho vlastní hmotnosti. Obecné složení zeolitu je možné vyjádřit vzorcem:



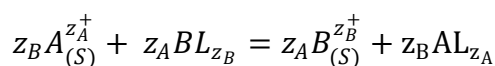
Kde Me představuje jedno či dvojmocný mimoskeletální kation kovu, přičemž n určuje jeho mocnost a písmenem X je pak stanoven poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Prvky v hranaté závorce pak představují neměnnou a nenahraditelnou kostru zeolitu, zbytek jsou vyměnitelné kationty. Struktura tetraedrů prostorové krystalové mřížky se skládá do pravidelných mnohostěnů a podle jejich počtu jsou odlišitelné jednotlivé druhy zeolitů, rovněž musí splňovat podmínky molárního poměru $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ a poměru mezi nahraditelnými kationty kovu a hliníku $(\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Ba} + \text{Na}_2 + \text{K}_2 + \dots) / \text{Al} = 1$ [34,35].

Pro fixaci těžkých kovů je nejdůležitější ze všech vlastností zeolitů jejich schopnost výměny iontů a reakce v cementovém tmelu. Konkrétně jde o stupnici preferencí jednoho druhu kationtů před jinými, za jejichž měřítko lze považovat vynesení jejich izotermy. Neboť těsný vzájemný kontakt je funkcí substituovaného kationtu, který se může vyskytovat v odlišných relativních koncentracích. Základem je zaznamenání kationtu vstupujícího do reakce v roztoku v podobě ekvivalentního zlomku $E_{(S)}$ v poměru ke kationtu v rovnovážném momentu již zabudovaném v zeolitu opět vyjádřeným ekvivalentním zlomkem s označením E. Rovnicemi lze potom celý průběh vyjádřit takto:

$$E_{A(S)} = \frac{z_A \cdot n_{A(S)}}{\sum z_i \cdot n_{i(S)}}$$

$$E_A = \frac{z_A \cdot n_A}{\sum z_i \cdot n_i}$$

Uvedený kation A zde neutralizuje ekvivalentní zlomek, přičemž mocenství vyměňovaných kationtů (A a i) je označeno $z_A; z_i$ a pod zkratkou n je pak uveden počet molů na jednotku A a i v každé z fází. Lze rozlišit čtyři základní skupiny izoterem. Do první jsou zahrnuty vcelku elementární systémy, kde je vstupující kation výhradně selektivní či neselektivní. Druhá je pak tvořena izotermami s esovitou křivkou, jež vystihuje selektivitu jako funkci ekvivalentního zlomku. Další neboli třetí skupinou tvoří nereverzibilní izotermy s tzv. platem, jinak je lze vyjádřit jako hysterezní křivku. A pro čtvrtou skupinu je typická jasně viditelná mez výměny, jež nedosahuje ani hodnot teoretické výměnné kapacity materiálu. Preference je poté definovatelná jako rovnovážná vlastnost závislá především na okolních podmínkách, v nichž se systém nachází, a to na tlaku a teplotě, pH, na celkové iontové síle roztoku a jeho složení, v neposlední řadě i na složení samotného zeolitu a zvoleného rozpouštědla. Při dodržení veškerých nezbytných podmínek je možné hodnotu preference stanovit koeficientem selektivity vyvozeným z reakce výměny iontů. V podobě:



Část mřížky se záporným nábojem je v rovnici zahrnuta pod označení L a s pak charakterizuje roztokovou fázi.

Další možností vyjádření je separační faktor α , který je určen podílem poměrů relativního množství iontu v obou fázích v momentě rovnováhy. Podmínkou aplikace separačního faktoru je pak $z_A = z_B = 1$.

$$\alpha = \frac{\frac{E_A}{E_{A(S)}}}{\frac{E_B}{E_{B(S)}}}$$

Neopomenutelným faktorem v procesu určení iontové náhrady je rovněž termodynamická rovnovážná konstanta. Blíže definovaná vzorcem:

$$K_a = \frac{a_{B(S)}^{z_A} a_A^{z_B}}{a_{A(S)}^{z_B} a_B^{z_A}}$$

Přičemž a, popř. a(s) charakterizuje aktivitu kationtu v roztoku nebo krystalické fázi. Bez výše uvedených parametrů nelze iontovou substituci předpovědět, proto jsou pro využití této zeolitické vlastnosti zcela zásadní [36, 37].

Komplexní studii vyluhovatelnosti těžkých kovů s přidavkem přírodního i syntetického zeolitu uveřejnila Suranaree University of Technology[38], která uvádí vcelku rozsáhlý výzkum porovnávající jak schopnost fixace těžkých kovů, tak dosahované pevnosti. Za použití portlandského cementu doplněného o odpadní kal obsahující běžně přítomné těžké kovy v různých procentech zastoupení, a to 40 %, 50 % a 60 % původní navážky, byla následně ještě pojivová složka nahrazována syntetickým a přírodním zeolitem v koncentracích 0 %, 20 % a 40 %. Všechny směsi byly míchány se stejným vodním součinitelem 0,4 a sledována byla mikrostruktura jednotlivých složek směsi pomocí REM zobrazení a jejich chemické složení. Na vzorcích čerstvých směsí byla sledována doba tuhnutí a na vzorcích ztvrdlých past poté mineralogické složení za pomoci RTG difrakční analýzy, pevnost v tlaku, porozimetrie a vyluhovatelnost těžkých kovů.

Na základě proběhlé studie se daly vyvodit závěry, že směsné cementové pasty s obsahem syntetického a přírodního zeolitu vykazovaly vyšší celkovou i kapilární pórovitost v porovnání s těmi obsahujícími pouze portlandský cement. To pak mělo za následek nižší pevnosti v tlaku u směsné cementové pasty oproti vzorkům s portlandským cementovým tmelem. Dále šlo pozorovat rozdílnosti v distribuci velikosti pórů a středního průměru pórů, které ve směsných cementových pastách s přidavkem zeolitů poklesly a vedlo to k husté struktuře pasty, což se přikládalo následku hydratačních reakcí a pucolánové reakci. Ve směru částečné náhrady portlandského cementu zeolity jako solidifikačního pojiva vykazoval odpad nižší pevnosti, čehož lze využít především v zájmu vyluhovatelnosti. Posledním postulovaným závěrem pak bylo, že při použití přírodního zeolitu jako pojiva s portlandským cementem výrazně snižuje vyplavování těžkých kovů s mnohem efektivnějším výsledkem než použití zeolitu syntetického nebo samotného cementu. Použití přírodního zeolitu a portlandského cementu k solidifikaci odpadních kalů a snížení jejich vyluhovatelnosti bez vedlejšího efektu, při němž klesá pevnost v tlaku, odpovídá standardu US EPA [38].

Pro imobilizaci těžkých kovů a přípravu autoklávovaných stavebních kompozitů byl též testován přírodní klinoptilolit. Za použití kationtů Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} a Cr^{3+} ve vodném roztoku byla směs autoklávována za účelem získání nových stavebních materiálů s dobrými fyzikálními vlastnostmi. Dosáhlo se relativně nízké objemové hmotnosti (asi $1,35 \text{ g/cm}^3$) a zjištěná pevnost v tlaku dosahovala maximálních hodnot okolo 40 MPa. Všechny vzorky získané autoklávováním ukazují nárůst pevností v tlaku s větším množstvím CaO. Vliv kationtů těžkých kovů zavedených do struktury byl považován ve

většině případů za zanedbatelný, až na Cr^{3+} , kde byl pokles pevnosti v tlaku znatelný. Pozorování rastrovacím elektronovým mikroskopem poté ukázalo, že mikrostruktura všech kompozitů je velmi podobná a typická pro autoklávované kompozity obecně. Kationty těžkých kovů ovlivňují mikrostrukturu a uspořádání C-S-H fází, a to především Pb^{2+} , Cd^{2+} a Cr^{3+} inhibují uspořádání v hydrotermálních podmínkách. Naopak vliv Ag^+ je při konstrukci výhodný. Přičemž zvýšená imobilizace a navázání těžkých kovů na minerální matici bylo prokazatelné. Celkově nejvyšší míru migrace vykazovaly ionty Cr^{3+} , která byla ale připisována faktu, že se jedná o hydroxid a tím pádem dochází ke srážení [39].

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Popis prováděného experimentu

Cílem experimentální části práce byla příprava cementových past se záměrným přidáním těžkých kovů v podobě různých druhů dusičnanů. Byly zvoleny dávky 0 %, 1 % a 5 % z hmotnosti pojiva. Posléze byly na vzorcích těchto ztvrdlých past sledovány základní mechanické vlastnosti po 28 dnech zrání ve vlhkém uložení, respektive pevnosti v tlaku, pevnost v tahu za ohybu a objemové hmotnosti. Dále byla sledována mikrostruktura a vyluhovatelnost těžkých kovů z těchto past.

V druhé části práce byly připraveny cementové pasty s náhradou cementového pojiva ve výši 20 % přírodním zeolitem, do kterých byly stejně jako u záměsí bez přídavku zeolitu implementovány příměsi identických těžkých kovů, rovněž v podobě dusičnanů. Na vzorcích byly provedeny stejné zkoušky a výsledky pak byly porovnávány a sledována byla funkčnost iontové výměnných center použitého zeolitu.

5.2 Složení směsí

Pro účely experimentu byly zhotoveny cementové pasty bez a s příměsí přírodního zeolitu. Každá záměs byla míchána s požadavkem stejného vodního součinitele 0,4. Výchozí navážka pojivové složky činila 200 g, z níž byly vyhotoveny 3 zkušební tělesa o rozměrech $100 \times 20 \times 20$ mm. Jednotlivé směsi byly tvořeny portlandským cementem CEM I 42,5 R (Českomoravský cement, Heidelberg cement group, Mokrá; chemické složení a základní fyzikální vlastnosti cementu uvádí Tab. 3) a přírodním zeolitem ZeoBau 200 (Zeocem, a. s., Bystré), který byl charakterizován chemickým rozbořem (Tab. 4) a mineralogickým rozbořem za použití RTG difrakční analýzy (Tab. 5). RTG analýza byla provedena na aparatuře Bruker D8 Advance s měděnou anodou ($\lambda_{K\alpha} = 1,54184$ Å) v úhlové oblasti $6 - 80^\circ$ úhlu 2Θ při reflexní Θ - Θ Bragg-Brentanoparafokusační geometrii. Zajímavý je přirozený obsah alkálií (zejména K_2O) v chemickém složení zeolitu, který poukazuje na to, že může docházet k iontovýměnné reakci, kdy se mohou na místo atomů draslíku vázat jiné kovové ionty, přednostně ty, které disponují podobnou velikostí svých kationtů.

Tab. 3: Chemické složení a základní fyzikální vlastnosti použitého cementu

CHEMICKÉ SLOŽENÍ	CaO [%]	61,48
	SiO ₂ [%]	21,26
	Al ₂ O ₃ [%]	5,8
	Fe ₂ O ₃ [%]	3,64
	SO ₃ [%]	2,42
	MgO [%]	0,86
	Na ₂ O [%]	0,12
	K ₂ O [%]	0,91
	MnO [%]	0,07
	TiO ₂ [%]	0,29
	Cr ₂ O ₃ [%]	–
	P ₂ O ₅ [%]	–
	ztráta žíháním [%]	4,17
Měrný povrch [m ² /kg]		360
Objemová hmotnost [kg/m ³]		3120

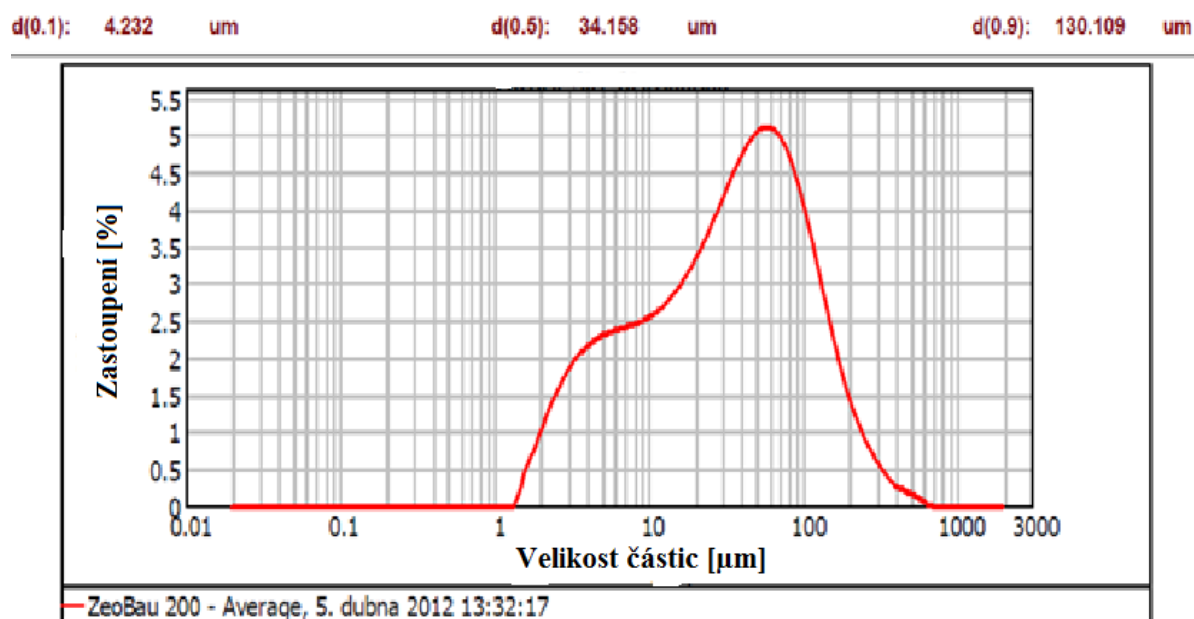
Tab. 4: Chemické složení zeolitu

ztráta sušením (105 °C) [%]	5,32
ztráta žíháním (1100 °) [%]	11,44
SiO ₂ [%]	67,30
Al ₂ O ₃ [%]	11,97
Fe ₂ O ₃ [%]	1,40
TiO ₂ [%]	0,14
CaO [%]	3,24
MgO [%]	0,75
Na ₂ O [%]	0,43
K ₂ O [%]	3,28
SO ₃ [%]	0,11

Tab. 5: Mineralogické složení zeolitu

klinoptilolit [%]	44,5
křemen [%]	3,5
cristobalit [%]	9,2
živec [%]	2,6
illit, slída [%]	5,6
amorfní fáze [%]	34,5

Další zkouškou vlastností použitého zeolitu bylo stanovení jeho granulometrie. Zkouška byla provedena na přístroji Hydro 2000MU (A) společnosti Malvern Instruments Ltd. Velikost částic v závislosti na četnosti je znázorněna na obr. 6.

**Obr. 6:** Granulometrie zeolitu [35]

Jako výchozí soli byly zvoleny dusičnany (zejména z důvodu jejich snadné rozpustnosti a vyluhovatelnosti) a jejich hydráty: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ odávkované v poměru jednoho procenta těžkého kovu na celkový obsah pojivové složky. Celkové složení všech záměsí je uvedeno v tab. 6 a 7.

Tab. 6: Složení jednotlivých směsí s příměsí 1 % těžkých kovů

Ozn. Záměsi			ZeoBau 200	Ba ²⁺	Cu ²⁺	Sr ²⁺	Ni ²⁺	Zr ⁴⁺	Pb ²⁺	Cr ³⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
			[% z m _c]									
V_REF	CEM I 42,5 R	w = 0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V1_Ba			-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
V1_Cu			-	-	1	-	-	-	-	-	-	-
V1_Sr			-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
V1_Ni			-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
V1_Zr			-	-	-	-	-	1	-	-	-	-
V1_Pb			-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
V1_Cr			-	-	-	-	-	-	-	1	-	-
V1_Cd			-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
V1_Hg			-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
VZ_REF			20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V1Z_Ba			20	1	-	-	-	-	-	-	-	-
V1Z_Cu			20	-	1	-	-	-	-	-	-	-
V1Z_Sr			20	-	-	1	-	-	-	-	-	-
V1Z_Ni			20	-	-	-	1	-	-	-	-	-
V1Z_Zr			20	-	-	-	-	1	-	-	-	-
V1Z_Pb			20	-	-	-	-	-	1	-	-	-
V1Z_Cr			20	-	-	-	-	-	-	1	-	-
V1Z_Cd			20	-	-	-	-	-	-	-	1	-
V1Z_Hg			20	-	-	-	-	-	-	-	-	1

Tab. 7: Složení jednotlivých směsí s příměsí 5 % těžkých kovů

Ozn. Záměsi			ZeoBau 200	Ba ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cr ³⁺	Cd ²⁺
			[% z m _c]						
V5_Ba	CEM I 42,5 R	w = 0,4	-	5	-	-	-	-	-
V5_Cu			-	-	5	-	-	-	-
V5_Ni			-	-	-	5	-	-	-
V5_Pb			-	-	-	-	5	-	-
V5_Cr			-	-	-	-	-	5	-
V5_Cd			-	-	-	-	-	-	5
V5Z_Ba			20	5	-	-	-	-	-
V5Z_Cu			20	-	5	-	-	-	-
V5Z_Ni			20	-	-	5	-	-	-
V5Z_Pb			20	-	-	-	5	-	-
V5Z_Cr			20	-	-	-	-	5	-
V5Z_Cd			20	-	-	-	-	-	5

Pro přípravu cementových past byla použita voda z vodovodního řadu, která splňuje požadavky na vodu záměsovou dle ČSN EN 1008 [40].

Z jednotlivých záměsí byla zhotovena tělesa o rozměrech $20 \times 20 \times 100$ mm. Krom vzorků s testovanými solemi byla zhotovena i záměs referenčních vzorků o stejném vodním součiniteli. Navážka použitého dusičnanu byla vždy přepočítána na 1% přídavek těžkého kovu. Následující tabulka (Tab. 8) uvádí hmotnostní zastoupení použitých solí těžkých kovů vzhledem k jejich molární hmotnosti vztažené k navážce 200 g pojiva.

Pětiprocentní přídavek těžkého kovu k cementové matici byl použit jen u těch těžkých kovů, u kterých bylo dosaženo kladných výsledků fixace při použití jednaprocentního přídavku. Zejména pak při zvýšení fixace těžkého kovu v matici s přírodním zeolitem. Bylo tak sledováno, zda dochází ke zvýšení fixace těžkého kovu v matici s přírodním zeolitem oproti cementové matici i při vyšších dávkách těžkého kovu.

Tělesa byla ponechána 24 h ve formách, poté byla odformována a uložena na rošty do vlhkého prostředí na dobu 27 dní. Vodní hladina v úložišti byla udržována pod úrovní vzorků, aby nedocházelo k vyluhování těžkých kovů do ošetřované vody.

Tab. 8: Hmotnosti použitých solí těžkých kovů

Druh soli	1 % těžkého kovu z m_c [g]	5 % těžkého kovu z m_c [g]
Ba(NO ₃) ₂	3,8	19,0
Cu(NO ₃) ₂ * 3H ₂ O	7,6	38,0
Sr(NO ₃) ₂	4,8	-
Ni(NO ₃) ₂ * 6H ₂ O	10,2	51,0
Zr(NO ₃) ₄ * 5H ₂ O	9,4	-
Pb(NO ₃) ₂	3,2	16,0
Cr(NO ₃) ₃ * 9H ₂ O	15,4	77,0
Cd(NO ₃) ₂ * 4H ₂ O	5,5	27,5
Hg(NO ₃) ₂ *H ₂ O	3,4	-

5.3 Mechanické vlastnosti po 28 dnech zrání

V normové době zrání byly zkušební vzorky podrobeny zkoušce objemové hmotnosti a její výsledky jsou pak uvedeny v Tab. 9 a 10 a následně graficky na Obr. 8.

Vedle objemové hmotnosti byly stanovovány pevnosti v tahu za ohybu R_f a pevnosti v tlaku R_c v souladu s normou ČSN EN 1015-11 [41]. Výsledné hodnoty jsou opět uvedeny v tabulkách 9 a 10 a v grafech na obrázcích 9 a 10. Pouze záznamy o záměsích s 5% obsahem chromu nejsou uvedeny ani v tabulkách ani v grafickém provedení, jelikož u vzorků nebylo kvůli pokročilé fázi jejich degradace možno provést příslušné zkoušky. Veškeré vzorky s tímto podílem chromu nepřestály dobu zrání a jejich degradaci dokládá fotodokumentace na Obr. 7.

Tab. 9: Výsledné hodnoty mechanických vlastností cementových past s příměsí 1 % těžkých kovů a past s příměsí 1 % těžkých kovů a 20 % zeolitu

Vzorek	ρ [kg/m ³]	R_f [N/mm ²]	R_c [N/mm ²]
V_REF	1850	5,2	54,5
V1_Ba	1900	5,3	49,5
V1_Cu	1740	3,2	33,0
V1_Sr	1860	4,7	36,8
V1_Ni	1850	4,4	33,1
V1_Zr	1930	4,1	45,6
V1_Pb	1790	3,3	27,4
V1_Cr	1820	4,7	45,2
V1_Cd	1850	3,5	22,6
V1_Hg	1960	8,5	39,3
VZ_REF	1710	5,5	35,7
V1Z_Ba	1690	3,7	23,4
V1Z_Cu	1910	6,8	43,2
V1Z_Sr	1860	6,4	42,5
V1Z_Ni	1730	5,0	31,8
V1Z_Zr	1950	5,8	41,7
V1Z_Pb	1870	5,5	38,3
V1Z_Cr	1750	5,2	36,7
V1Z_Cd	1850	3,5	22,6
V1Z_Hg	1720	6,1	34,4

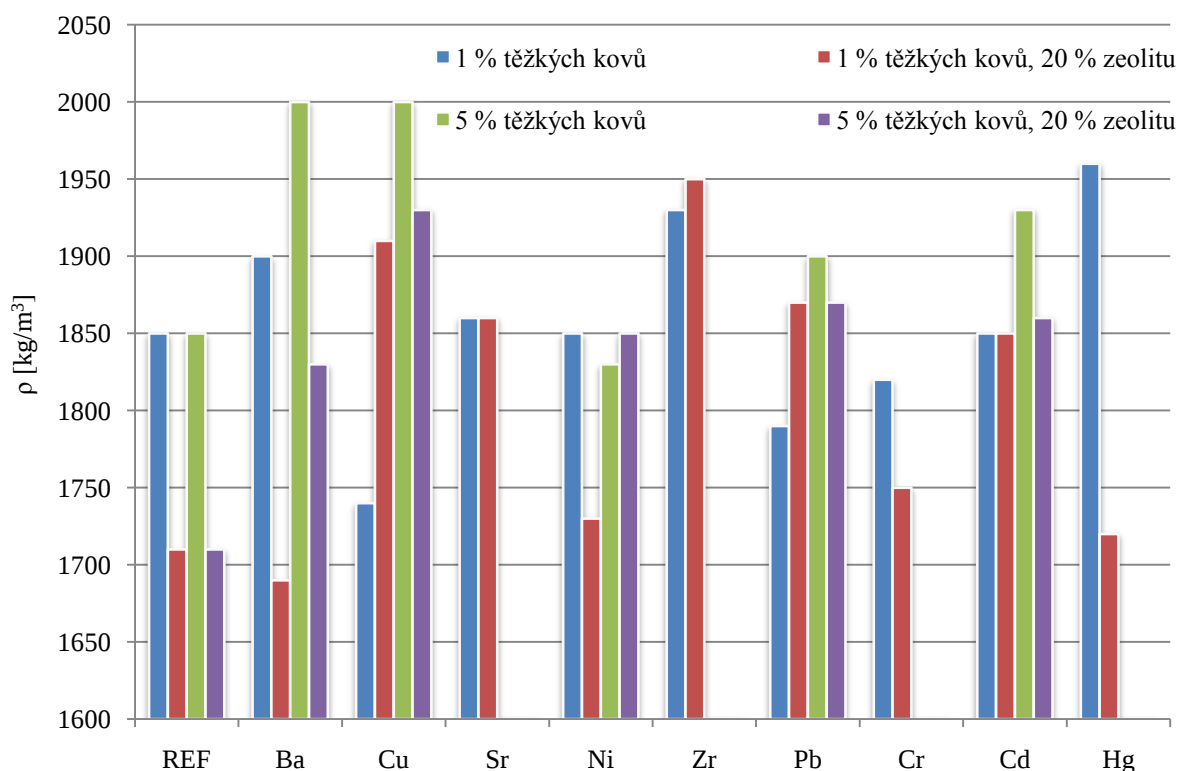
Tab. 10: Výsledné hodnoty mechanických vlastností cementových past s příměsí 5 % těžkých kovů a past s příměsí 5 % těžkých kovů a 20 % zeolitu

Vzorek	ρ [kg/m ³]	R_f [N/mm ²]	R_c [N/mm ²]
V_REF	1850	5,2	54,5
V5_Ba	2000	6,1	35
V5_Cu	2000	5,8	35,3
V5_Ni	1830	3,9	19,7
V5_Pb	1900	6,5	36,7
V5_Cr	*)		
V5_Cd	1930	1,4	29,1
VZ_REF	1710	5,5	35,7
V5Z_Ba	1830	4,8	26,6
V5Z_Cu	1930	5,8	29,5
V5Z_Ni	1850	4,5	20,7
V5Z_Pb	1870	6,9	41,7
V5Z_Cr	*)		
V5Z_Cd	1860	1,3	31,9

*) u vzorků s příměsí 5 % chromu došlo k jejich úplné degradaci

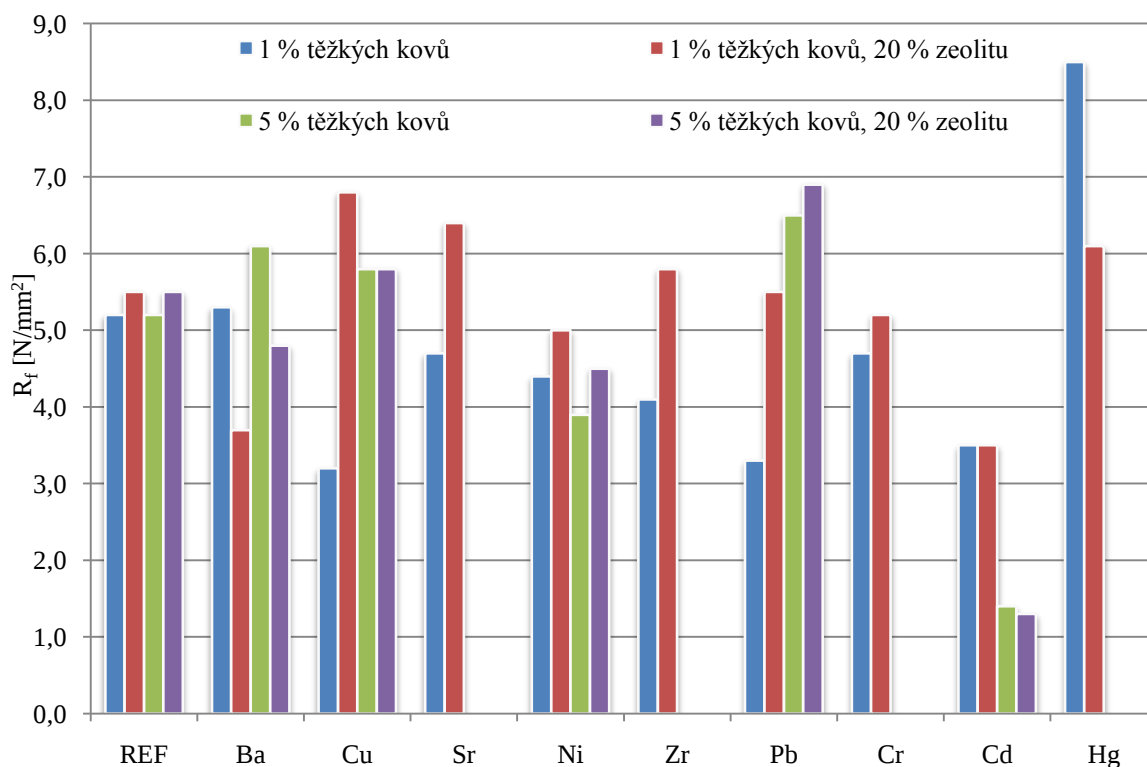


Obr. 7: Zdegradované vzorky s obsahem 5 % chromu



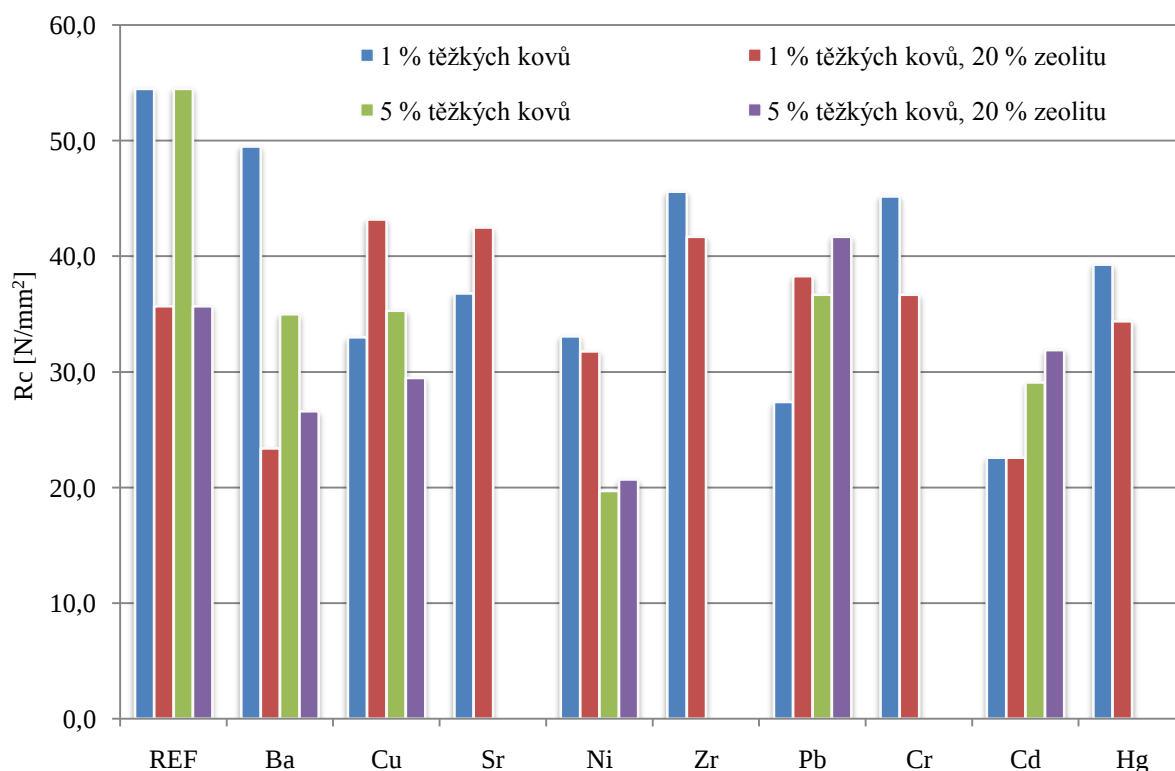
Obr. 8: Objemové hmotnosti všech záměsí

Z grafu je patrné, že nejvyšší objemové hmotnosti ze zkoušených záměsí vykazovaly vzorky s 5% obsahem barya a mědi bez přídavku zeolitu, a to 2000 kg/m^3 . Následovaly vzorky s 1% obsahem rtuti a 1% obsahem zirkonu s 20% příměsí zeolitu i vzorky se zirkonem bez zeolitu. U vzorku s 1% přídavkem rtuti a s příměsí zeolitu došlo k poklesu objemové hmotnosti o 200 kg/m^3 . Je evidentní, že za způsobeným poklesem objemové hmotnosti stojí náhrada 20 % cementu přírodním zeolitem. Výrazný pokles objemových hmotností při přídavku zeolitu byl pozorován i u referenčních vzorků a u vzorků dopovaných 1 % barya a niklu. Naopak k nárůstu objemových hmotností došlo při přídavku zeolitu u vzorků s 1 % mědi, zirkonu a olova. Nejvyšší pozorovatelnou stálost pak vykazovaly tělesa s přidaným kadmíem, kde je viditelně objemová hmotnost stále okolo 1850 kg/m^3 , až na menší výchylku při 5% obsahu kadmia bez zeolitu.



Obr. 9: Pevnosti v tahu za ohybu všech záměsí

Obecně lze říci, že pevnosti v tahu za ohybu se až na výjimky pohybovaly v intervalu hodnot 3-7 MPa. Vzorky referenčních záměsí oscilovaly okolo 5 MPa. Výjimkou pak byly tělesa s jednoprocenním obsahem rtuti, které dosahovaly mimořádných pevností vzhledem k ostatním měřeným tělesům, a to 8,5 MPa. Ostatní těžké kovy v 1% přídavku způsobily pokles pevností v tahu za ohybu. Náhradou 20 % cementu zeolitem došlo (kromě vzorků s přidaným baryem, kadmiem a rtutí) k navýšení pevností v tahu ohybem (u cementových past s přidanou mědí více než dvojnásobně). U past s kadmiem jsou pozorovatelné celkově nejnížší hodnoty pevností, a to ve všech případech. S určitostí lze říci, že pokles pevností byl způsoben přídavkem tohoto těžkého kovu, jelikož s procentuálním zvyšováním obsahu kadmia ve směsi pevnost v tahu za ohybu úměrně klesá. Rovněž stojí za zmínku pevnosti vzorků s 1% obsahem olova, u nichž je viditelná nízká hodnota pevnosti okolo 3 MPa v případě použití čistého cementu, ale při následném přidání zeolitu stoupá až na hodnotu téměř dvojnásobnou a při dalším zvyšování obsahu olova dochází k dalšímu mírnému zvýšení hodnot pevností v tahu za ohybu.



Obr. 10: Pevnosti v tlaku všech záměsí

Z pohledu pevností v tlaku lze jednoznačně říci, že nejvyšších naměřených hodnot dosahovaly referenční vzorky bez přídavku zeolitu. Náhrada 20 % cementu přírodním zeolitem způsobila pokles hodnot o 20 MPa. Jinak lze obecně shrnout výsledky tak, že nejlepších pevností dosáhly vzorky s jednaprocentním přídavkem barya, zirkonu a chromu. Tyto pevnosti se blížily až k hranici 50 MPa. Za zmínku stojí pevnosti vzorků s 1% přídavkem Cu, Sr a Pb, u kterých došlo náhradou 20 % cementu zeolitem k nárůstu pevností, tedy k opačnému trendu, než u referenční pasty. Za zmínku rozhodně stojí vzorky s přídavkem chromu, které v případě přidání 1 % Cr dosahovaly nadprůměrných pevností, a to v obou variantách jak se zeolitem tak bez něj, ale po přidání 5% dávky prvku došlo k naprosté degradaci vzorků, kvůli níž nebylo možno zjistit jakékoli další mechanické vlastnosti. Celkově nejnižších výsledků pak dosahovaly tělesa s přidaným niklem, baryem a kadmíem. U niklu došlo od 1% zastoupení prvku ve směsi k 5% ke snížení pevností o 1/3 a ke zvýšení nepomohla ani 20% náhrada cementu zeolitem. Nicméně v případě kadmia, přestože rozdíl nebyl tak znatelný, došlo k jeho naprosté inverzi a se zvýšeným obsahem kadmia pevnosti narůstaly.

5.4 Zkouška vyluhovatelnosti

Pro zkoušku je nutné odebrat 10 g vzorku (s odchylkou $\pm 0,1$ mm) z každé záměsi pro stanovení jednotlivých obsahů těžkých kovů ve výluhu a zároveň musí být zaručeno, že alespoň 95 % částic bude menších než 10 mm. Pro tyto účely byl vzorek podrcen drticím zařízením na kusy o průměru cca 0,5 – 1 cm, nikoli pomlet na částice menšího průměru. Poté byl smíchán s destilovanou vodou a na 24 hodin vložen do homogenizačního zařízení, kde došlo k dokonalému promísení.

Následně byl vzorek zfiltrován a získaný výluh byl odeslán do akreditované laboratoře. Tam byly vzorky výluhu (100 ml vzorkovnice) zakonzervovány 1 ml HNO_3 a po 24 hodinách v nich byly stanoveny koncentrace těžkých kovů na přístroji ICP-MS Agilent Technologies 7700. Z důvodu vyšších koncentrací stanovovaných kovů byly výluhy vhodným způsobem ředěny a výsledek přepočítán pomocí konkrétního zředovacího faktoru. Postup se řídil normou ČSN EN 12457-4 určující bližší parametry ověřovacích zkoušek vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů [42]. Výsledky vyluhovatelnosti těžkých kovů jsou uvedeny v tabulkách 9, 10 a 11 a grafu na obrázku 11.

Tab. 11: Obsah těžkých kovů ve vodních výluzích vzorků cementových past referenčních

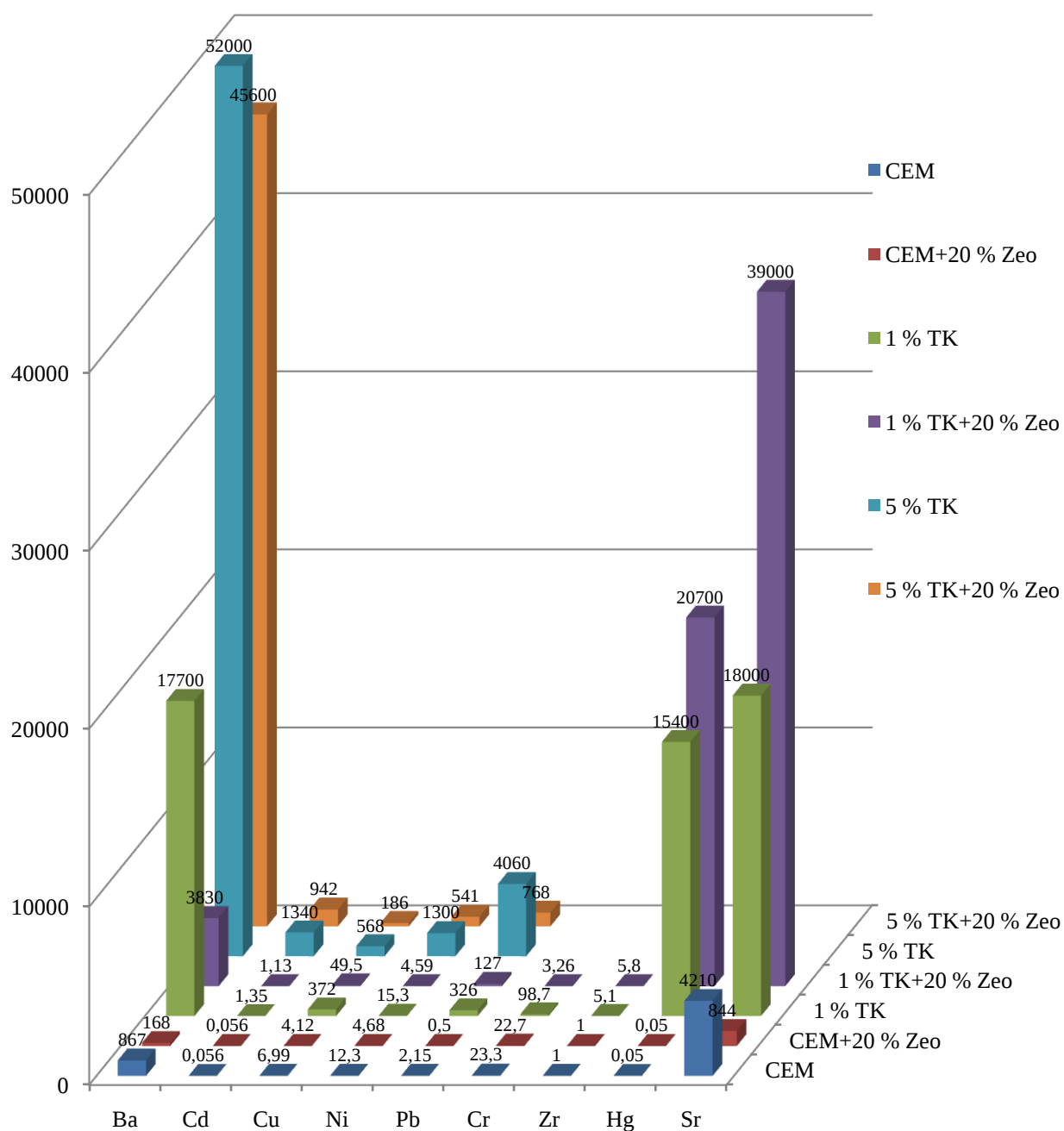
Referenční	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]
	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Hg	Cd	Zr
Cem	867	23,3	6,99	12,3	2,15	4210	< 0,05	0,056	< 1
Referenční, 20 % Zeo	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$]
	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Hg	Cd	Zr
Cem + Zeo	168	22,7	4,12	4,68	< 0,5	844	< 0,05	0,056	< 1

Tab. 12: Obsah těžkých kovů ve vodních výluzích vzorků s příměsí 1 % těžkých kovů

1% TK	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Hg	Cd	Zr
1 % Pb	-	-	-	-	326	-	-	-	-
1 % Cu	-	-	372	-	-	-	-	-	-
1 % Cr	-	98,7	-	-	-	-	-	-	-
1 % Sr	-	-	-	-	-	18000	-	-	-
1 % Ba	17700	-	-	-	-	-	-	-	-
1 % Ni	-	-	-	15,3	-	-	-	-	-
1 % Hg	-	-	-	-	-	-	15400	-	-
1 % Cd	-	-	-	-	-	-	-	1,35	-
1 % Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	5,1
1% TK, 20 % Zeo	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
	Ba	Cr	Cu	Ni	Pb	Sr	Hg	Cd	Zr
1 % Pb + 20 % Zeo	-	-	-	-	127	-	-	-	-
1 % Cu + 20 % Zeo	-	-	49,5	-	-	-	-	-	-
1 % Cr + 20 % Zeo	-	23,26	-	-	-	-	-	-	-
1 % Sr + 20 % Zeo	-	-	-	-	-	39000	-	-	-
1 % Ba + 20 % Zeo	3830	-	-	-	-	-	-	-	-
1 % Ni + 20 % Zeo	-	-	-	4,69	-	-	-	-	-
1 % Hg + 20 % Zeo	-	-	-	-	-	-	20700	-	-
1 % Cd + 20 % Zeo	-	-	-	-	-	-	-	1,13	-
1 % Zr + 20 % Zeo	-	-	-	-	-	-	-	-	5,8

Tab. 13: Obsah těžkých kovů ve vodních výluzích vzorků s příměsí 5 % těžkých kovů

5% TK	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
	Ba	Cd	Cu	Ni	Pb
5 % Pb	-	-	-	-	4060
5 % Cu	-	-	568	-	-
5 % Cd	-	1340	-	-	-
5 % Ni	-	-	-	1300	-
5 % Ba	52000	-	-	-	-
5% TK, 20 % Zeo	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
	Ba	Cd	Cu	Ni	Pb
5 % Pb + 20 % Zeo	-	-	-	-	768
5 % Cu + 20 % Zeo	-	-	186	-	-
5 % Cd + 20 % Zeo	-	942	-	-	-
5 % Ni + 20 % Zeo	-	-	-	541	-
5 % Ba + 20 % Zeo	45600	-	-	-	-



Obr. 11: Obsah těžkých kovů ve vodních výluzích cementových past

Podle zkoušky vyluhovatelnosti jsou ze sledovaných těžkých kovů jednoznačně nejméně vhodnými prvky k fixaci do cementové matrice baryum, rtuť a stroncium. Díky grafickému znázornění výsledků vyluhovatelnosti těžkých kovů z cementových past na Obr. 11 je vidět, že už při jednoprocenním obsahu prvků je vyluhovatelnost značná. U vzorků s přidaným stronciem a rtutí se pětiprocentní přídavek těchto kovů již ani prakticky netestoval, jelikož za přítomnosti zeolitu míra vyluhovatelnosti ještě vzrostla. U barya bylo patrné, že zeolit obsah ve výluhu značně inhibuje a přispívá tak k jeho lepšímu upevnění do struktury, nicméně přesto jsou hodnoty pro další využití naprosto neuspokojivé.

Rovněž lze říci, že pro stroncium a rtuť není vhodná náhrada části cementu zeolitem, kde je patná změna k horšímu. U stroncia byl nárůst vyluhovatelnosti těžkého kovu až dvojnásobný přesto, že původní hodnoty po přidání zeolitu naznačovaly spíše útlum vyluhovatelnosti. U olova byly hodnoty v jednoprocenním zastoupení prvku v řádech jednotek mg/l avšak při zvýšení na pětiprocentní obsah olova již bylo ze vzorků vyluhováno množství 12,5x vyšší. Nicméně při přidání 20 % zeolitu je pozorovatelné přes čtyřnásobné snížení vyluhovatelného množství. Z čehož lze usoudit, že spolupůsobením cementových vazeb a iontové výměnných center použitého zeolitu je možno tento prvek fixovat a dále těchto poznatků využít. Obdobných výsledků bylo dosaženo i v případě mědi, kde při 5% zastoupení mědi v obsahu směsi tvořilo díky zeolitu snížení opět zhruba na 4x nižší hodnotu. Tento trend drželo i kadmium, přesto že naměřené výsledky již nebyly tak výrazně rozdílné, jelikož šlo o nízké hodnoty.

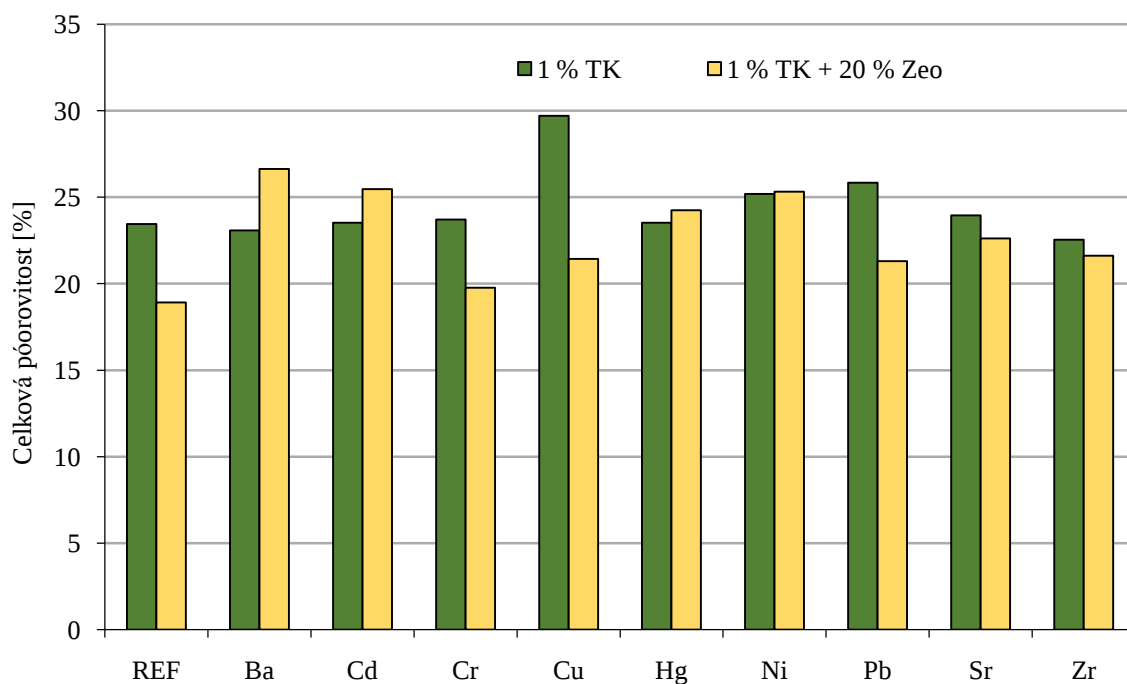
Pokud dosažené výsledky zkoušky vyluhovatelnosti porovnáme s nejvyššími přípustnými hodnotami dle vyhlášky č. 294/2005 Sb. (Tab. 2) zjistíme, že jak již bylo řečeno, baryum je nevhodné pro fixaci touto cestou, jelikož naměřené hodnoty hrubě porušují limity pro jakoukoli třídu vyluhovatelnosti a stejně tak je tomu i u vyluhovatelnosti vzorků s přídavkem rtuti. V případě chromu a olova vzorky nesplňují pouze požadavky pro první třídu vyluhovatelnosti, která je kritériem pro rozhodování o využitelnosti na povrchu terénu a v podzemí. Nikl a měď limity nepřekračují při 1% obsahu dusičnanu, avšak při zvýšení prvku na 5 % obsahu již nemohou spadat do třídy vyluhovatelnosti I. Po náhradě 20 % cementu zeolitem se u mědi vyluhovatelnost sníží natolik, že opět plní požadavky pro všechny třídy, avšak nikl i přes snížení obsahu ve výluhu o polovinu hranice stále nedosahuje.

5.5 Porozimetrie

Rtuťovou porozimetrií se stanovuje charakteristika pórů v pevných porézních vzorcích. Je založena na jevu kapilární deprese projevující se tím, že při ponoření pevné porézní látky do rtuti, která nesmáčí, může rtuť díky účinku vnějšího tlaku vniknout do pórů. Tento tlak musí být o to větší, čím menší póry jsou zaplňovány. Princip měření rtuťovým porozimetrem spočívá ve sledování závislosti vloženého tlaku na úbytku rtuti v nádobce, z níž je rtuť vytlačována do pórů měřeného vzorku. Úbytek rtuti a tím zjištění tzv. infuzního objemu, se v moderních přístrojích (porozimetrech) určuje na základě změny kapacity v kondenzátoru, který je tvořen kovovou vrstvou nanesenou na skleněné kapiláře a rtutí, která kapiláru částečně zaplňuje. V průběhu analýzy dochází k postupnému zvyšování a zaznamenávání objemu rtuti vtlačené do pórů. Z odečtených údajů lze sestavit křivku kumulativního objemu pórů, která vyjadřuje závislost celkového objemu pórů na průměru pórů. Záporně vzatou derivací této závislosti se získá diferenční křivka rozdělení pórů podle jejich průměru ukazující, které póry přispívají k celkovému objemu póru nejvíce. Měření porozity vzorků bylo provedeno na přístroji Micromeritics Pore Sizer 9310.

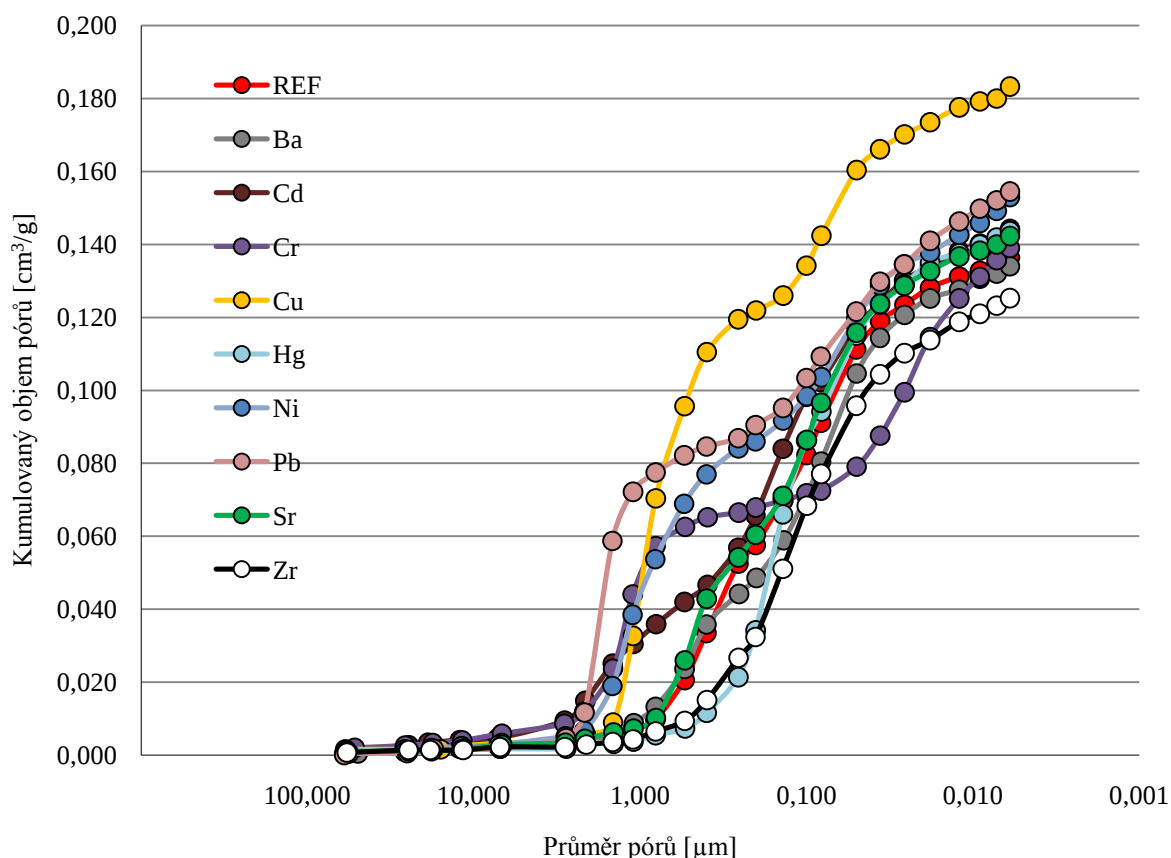
Tab. 14: Celková pórovitost

vzorek 1% TK	Celková pórovitost [%]	vzorek 1% TK + 20 % Zeo	Celková pórovitost [%]
V1_Ba	23,07	V1Z_Ba	26,64
V1_Cu	29,71	V1Z_Cu	21,43
V1_Sr	23,95	V1Z_Sr	22,62
V1_Ni	25,19	V1Z_Ni	25,31
V1_Zr	22,54	V1Z_Zr	21,62
V1_Pb	25,83	V1Z_Pb	21,30
V1_Cr	23,72	V1Z_Cr	19,76
V1_Cd	23,53	V1Z_Cd	25,46
V1_Hg	23,53	V1Z_Hg	24,24
V_REF	23,45	VZ_REF	18,92



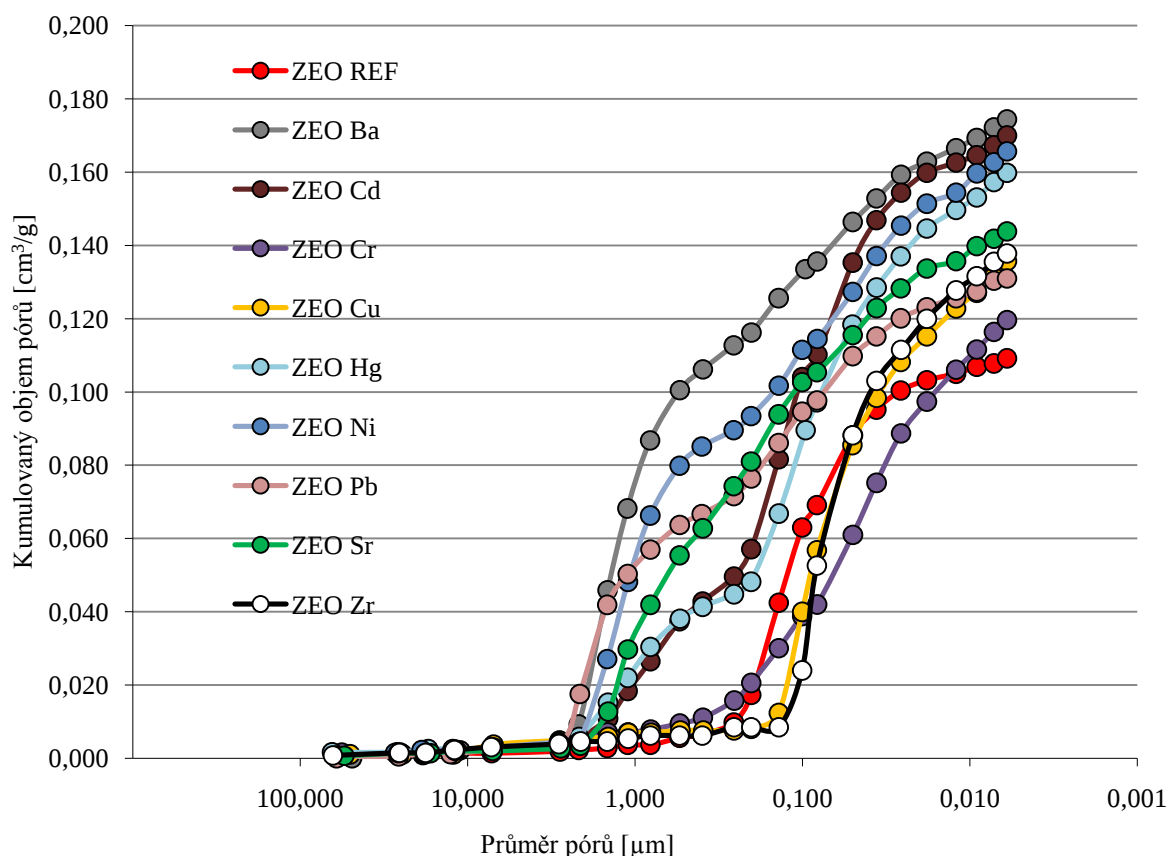
Obr. 12: Celková pórovitost

Dle grafického znázornění je patrné, že nejvyšší celkové porozity dosahovaly vzorky s přidanou mědí bez příměsí zeolitu. Celkově nejnižších hodnot pak bylo zjištěno u vzorků chromu s příměsí zeolitu, avšak jen o necelá 2 % oproti vzorkům s mědí, které bez zeolitu vykazovaly celkovou pórovitost nejvyšší. Obecně lze říci, že přidavkem zeolitu porozita spíše klesala, což lze připsat většímu zaplnění pórů jemnějšími částicemi zeolitu, případně též produkty porculánové reakce zeolitu v cementové pastě. V případě niklu byly hodnoty srovnatelné a u rtuti se jen lehce zvýšily. Naproti tomu u barya a kadmia vykazovaly vzorky po přidání zeolitu porozitu vyšší. U barya může být vyšší porozita vzorků se zeolitem zodpovědná za pokles pevností.



Obr. 13: Kumulovaný objem pórů pro pasty s cementovým pojivem

Grafické znázornění ukazuje celkově nejvyšší zastoupení pórů s průměrem mezi 0,1–1 μm . Póry okolo průměru 1 μm činí největší zastoupení ve vzorcích s přídáním mědi, kde je patrná poté ještě jedna oblast vyššího výskytu pórů, a to v oblasti kolem průměru 0,1 μm . Vzorky s obsahem olova jako jediné vykazují četné zastoupení pórů větších než 1 μm a naopak u rtuti a zirkonu se nejčastěji nacházejí póry s průměrem nižším než 0,3 μm . Dvojitě zalomení křivky jako u mědi a olova je ještě patrné u chromu, avšak s lehčím posunem o řád níže, tedy 0,04 μm . Průměr pórů 0,5 μm je poté charakteristický pro vzorky referenčních směsí a rovněž pro vzorky se stronciem a baryem, jejichž zastoupení pórů je téměř identické. Nicméně nejrovnoměrnější zastoupení různých velikostí pórů vykazují vzorky past s přídáním kadmiem, procentuální zastoupení začíná okolo 5 μm a tímto trendem pokračuje až k hranici 0,01 μm .



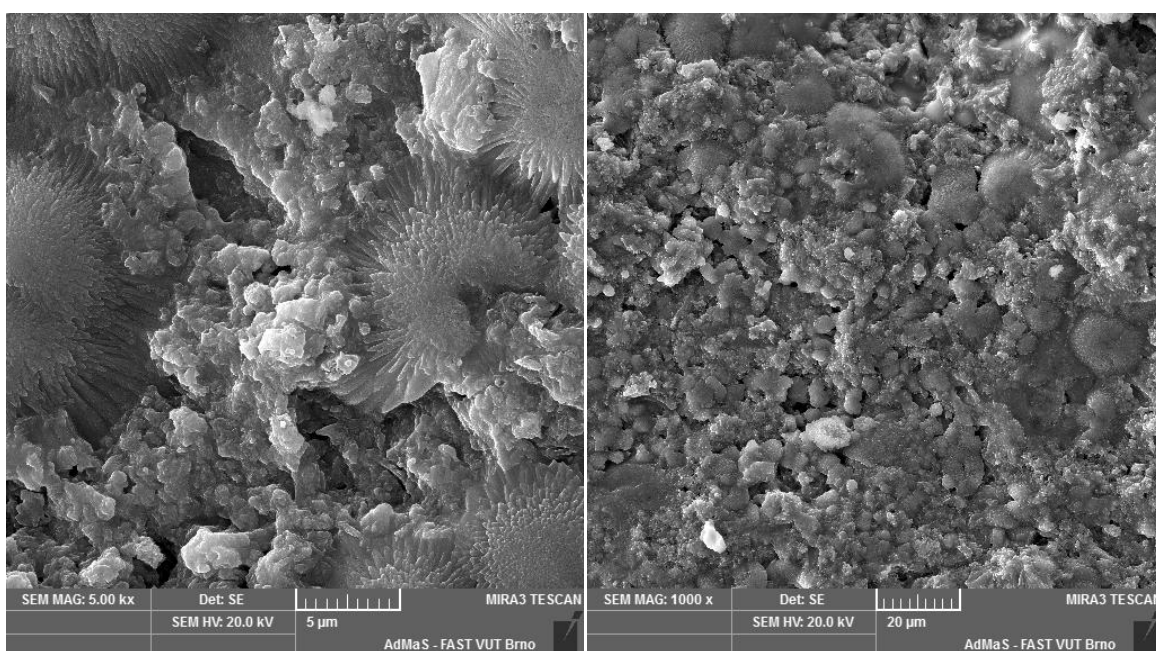
Obr. 14: Kumulovaný objem pórů pro pasty s příměsí zeolitu

U vzorků s přidaným zeolitem se hranice běžné velikosti pórů ještě posouvá do nižších hodnot. Z grafu je vidět, že celkově první větší výskyt pórů nastává až okolo 3 μm , a to u vzorků s baryem, následovaným niklem a v menší míře poté olovem. Na hranici 1 μm narůstá zastoupení pórů u vzorků se stronciem, rtutí a kadmíem. Nejméně porézní a zároveň obsahující nejmenší póry jsou vzorky referenční, s přidavkem chromu, mědi a zirkonu.

Při srovnání zastoupení pórů u struktur se zeolitem a pouze na cementové bázi, lze charakterizovat dvě základní skupiny testovaných těžkých kovů. U vzorků s 1% přidavkem mědi, chromu a zirkonia a u referenčního vzorku došlo náhradou 20 % cementu přírodním zeolitem ke snížení průměru nejvíce zastoupených pórů. Největší změna nastala u vzorků dopovaných mědí, kde se rovněž snížila celková pórovitost vzorků. U ostatních sledovaných těžkých kovů nedošlo po náhradě cementu zeolitem k výraznější změně v zastoupení pórů.

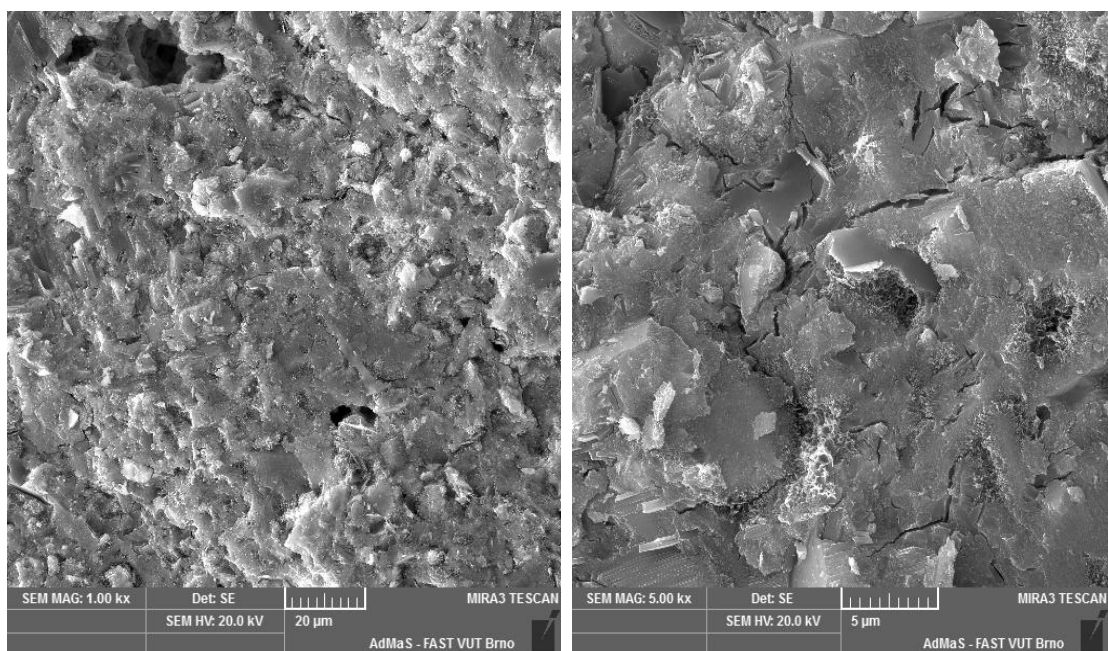
5.6 REM zobrazení

Zobrazení rastrovacím elektronovým mikroskopem TESCAN MIRA3 XMU vybaveným EDX sondou pro prvkovou kvalitativní i kvantitativní bodovou analýzu bylo provedeno ve výzkumném centru AdMaS. Mikrostruktura byla sledována pouze u vzorků s pětiprocentním přídatkem těžkých kovů. U vzorků s jednoprocenním přídatkem nebylo možné lokalizovat těžké kovy v mikrostruktuře kvůli jejich nízkému obsahu. Jednotlivé záznamy uvádí následující obrázky.



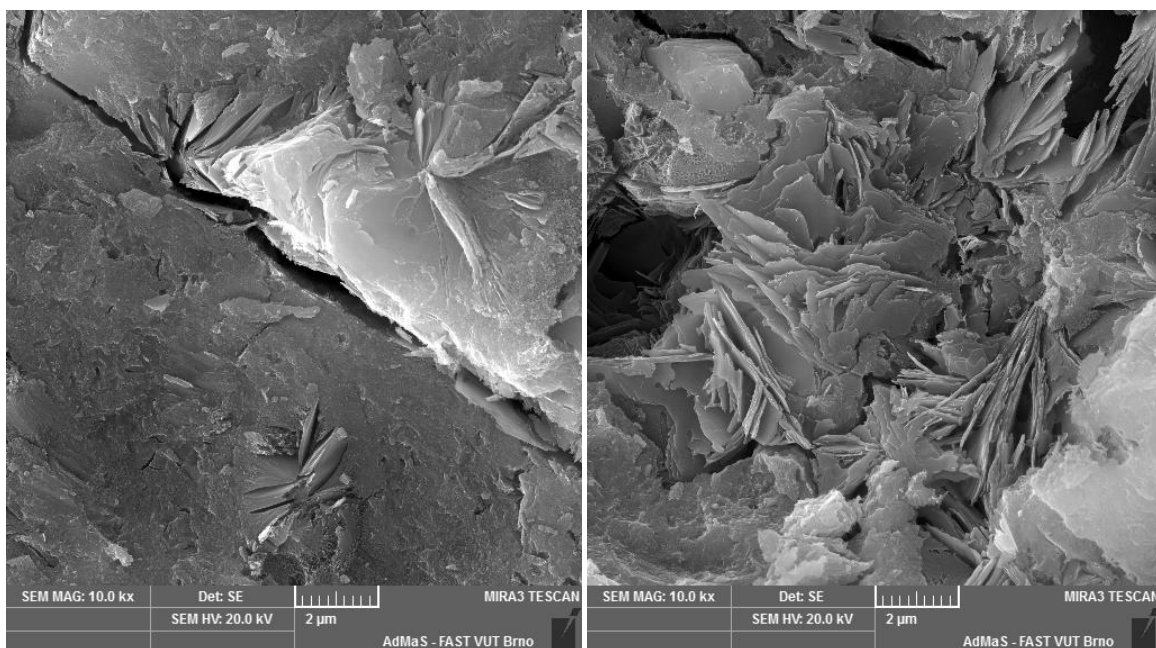
Obr. 15: Cementové pasty s přírodním zeolitem a příměsí niklu

Pomocí EDX sondy bylo zjištěno, že se nikl koncentruje ve struktuře s křemíkem a hliníkem, v amorfní hmotě obklopující paprskovité struktury CaCO_3 . Při zaměření se na kalcit, bylo zjištěno, že zde není tvořen klasickými hexagonálními krystaly. Vpravo je uveden přehledový snímek struktury cementové pasty s 5 % niklu, kde jsou patrné uzavřené struktury CaCO_3 obklopené pojivovými fázemi. Dále bylo zjištěno, že zde zcela chybí ettringit.



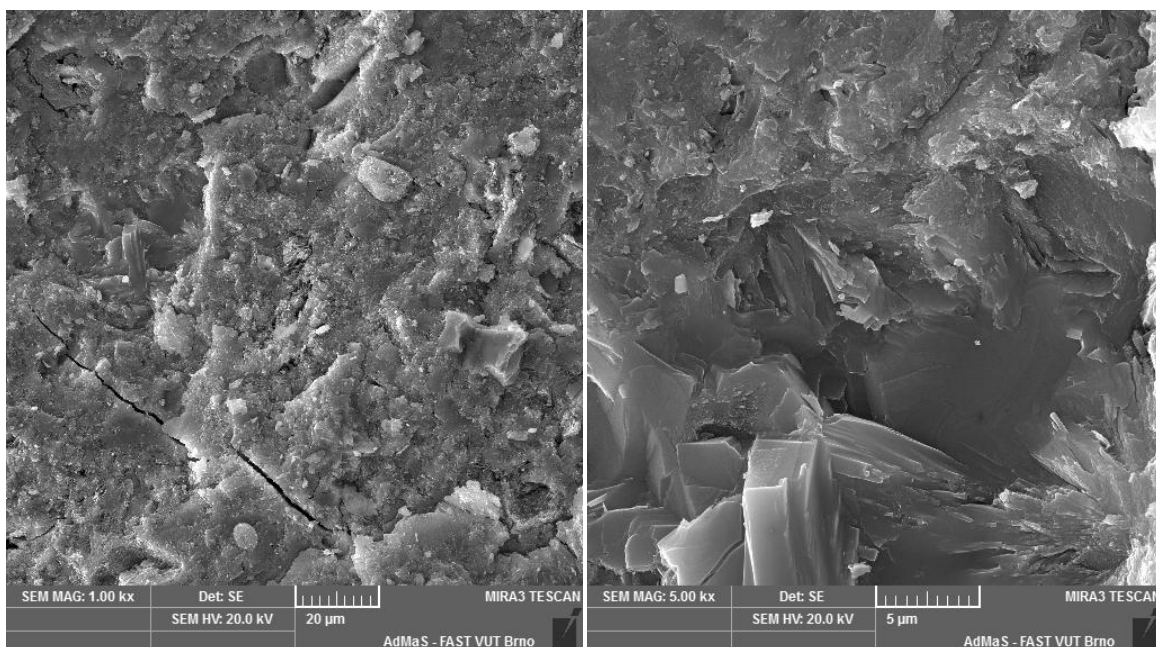
Obr. 16: Cementové pasty s přírodním zeolitem a příměsí kadmia

Vlevo se nachází přehledový snímek vzorku cementové pasty s 5 % kadmia, kde je již na první pohled patrná odlišnost od předchozího snímku. Viditelný je zachovaný portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) a není tu znatelný tak rozsáhlý výskyt CaCO_3 . Obecně se tu nachází více struktur, přičemž kadmium se nachází ve všech složkách kromě portlanditu. Na pravém snímku je uveden detail pojivové fáze a vzniklých gelových struktur, které značně tíhnou k termolabilnímu charakteru, a je tu riziko vzniku trhlin při sušení. Rovněž jsou tyto struktury zcela bez ettringitu.



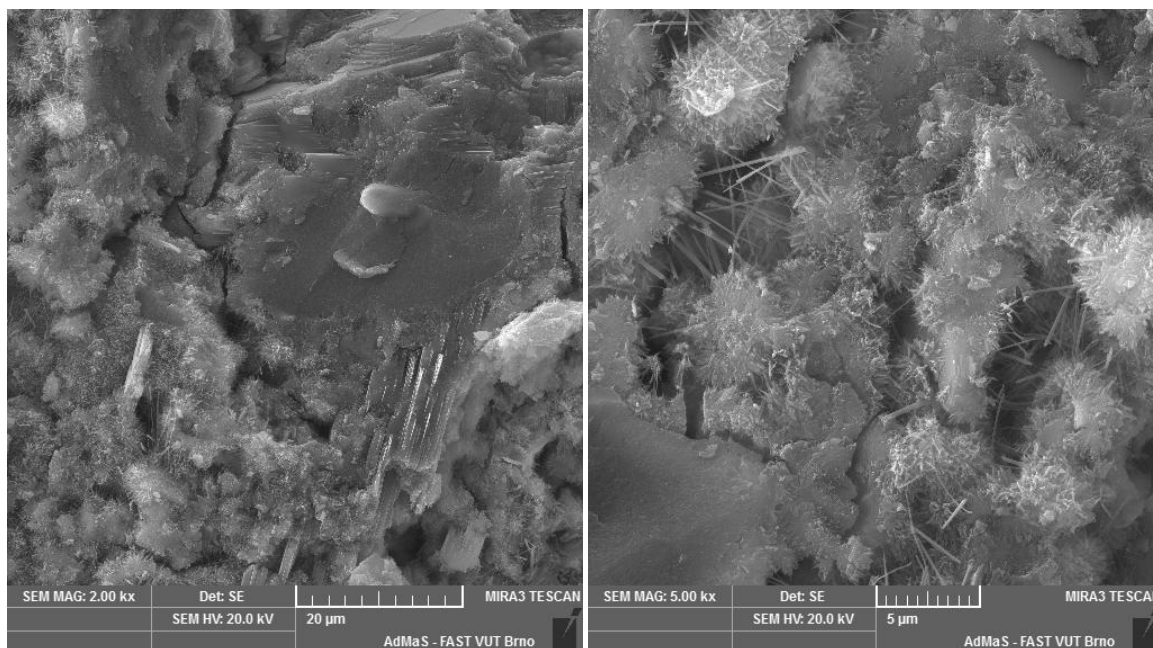
Obr. 17: Cementové pasty s přírodním zeolitem a příměsí olova

V levé části je názorně vidět detail struktury cementové pasty s 5 % olova, které je přítomno v základní amorfní hmotě, nikoliv však v lístkových krystalech. Vpravo jsou pak patrné lístkové krystaly vyrůstající ze základní hmoty.



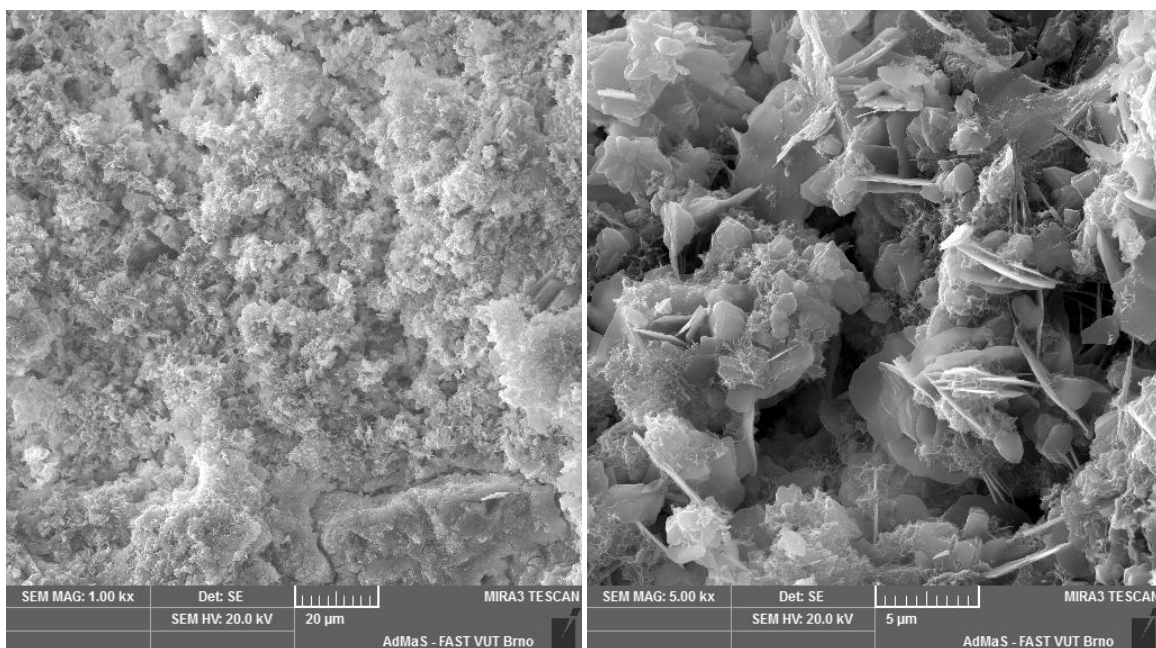
Obr. 18: Cementové pasty s přírodním zeolitem a příměsí mědi

Vlevo je uveden přehledový snímek struktury vzorku s 5 % mědi. Byla zde zjištěna rovnoměrná přítomnost mědi ve všech strukturách a navíc je tu naprostá absence typických krystalů kalcitu, portlanditu i ettringitu. V pravé části je vidět hladká struktura nezreagovaného zeolitu.



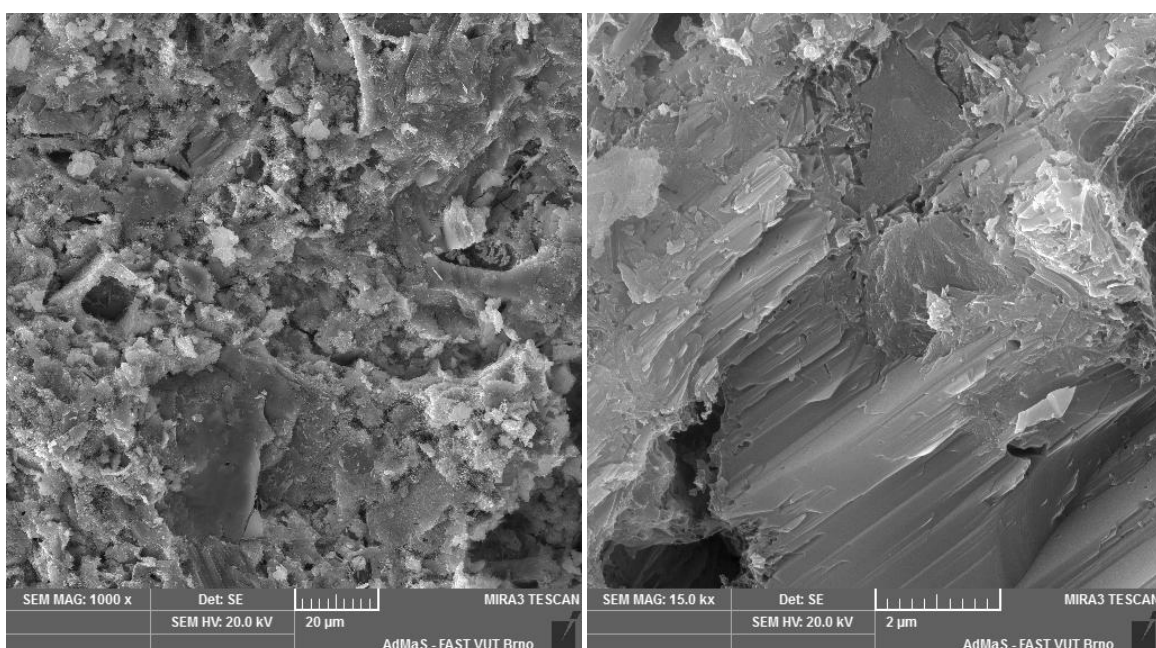
Obr. 19: Cementové pasty s přírodním zeolitem a příměsí barya

Na přehledovém snímku struktury vzorku s 5 % barya, nacházejícím se na levé straně, je pozorovatelný zcela odlišný charakter struktury. Jsou zde především viditelné typické jehlicovité útvary ettringitu. Z detailního snímku mikrostruktury vzorku z pravé části, bylo zjištěno, že baryum se koncentruje především v místech, kde je i vyšší koncentrace síry, příčinou bude zřejmě tvorba BaSO_4 . V tomto případě se jedná o nejsvětlejší místa na snímku.



Obr. 20: Cementové pasty s přírodním zeolitem a příměsí chromu

Degradovaný vzorek cementové pasty s přídavkem 5 % chromu byl rovněž podroben snímkování pomocí REM. Ve struktuře byl zjištěn vysoký obsah portlanditu v typických šestiúhelníkových lístkových krystalech. Chrom byl v celém vzorku zastoupen rovnoměrně a struktura se jevila o poznání pórovitější než u předešlých vzorků.



Obr. 21: Referenční cementové pasty s přírodním zeolitem

Na detailním snímku referenční cementové pasty s přírodním zeolitem je zřetelně vidět tmavý krystal nahoře uprostřed, což je přítomný zeolit. Portlandit se zde vyskytuje v podobě srostlých hladkých krystalů a opět zde není zastoupen ettringit.

Největší rozdíl u cementových past s příměsí přírodního zeolitu je v absenci ettringitu. U cementové pasty s obsahem niklu byla zjištěna značná přítomnost kalcitu v neobvyklé paprskovité struktuře. Dále bylo zjištěno, že baryum se ve struktuře cementové pasty koncentruje společně se sírou, což vede k hypotetické přítomnosti BaSO_4 . Celkově lze říci, že se těžké kovy koncentrují v základní pojivové hmotě past, nenachází se ani ve struktuře portlanditu ani ve struktuře kalcitu.

6 ZÁVĚR

V teoretické části byla nastíněna problematika těžkých kovů vyskytujících se v životním prostředí a rizikové faktory jejich výskytu. Charakteristické vlastnosti přírodních zeolitů v souvislosti s jejich využitím pro zvýšení efektivnosti použitých metod fixace. Experimentální část se zabývala základními mechanickými vlastnostmi jednotlivých zhotovených těles cementových past s přídavkem těžkých kovů a částečnou náhradou cementu přírodním zeolitem jako je objemová hmotnost, pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku. Rovněž byla sledována mikrostruktura a vyluhovatelnost těžkých kovů z těchto past.

Ve srovnání se studií prováděnou na francouzské univerzitě [1] bylo v případě pevností dosaženo výsledků, kde jednoznačně nejvyšší pevnosti vykazovaly vzorky referenčních směsí bez přídavku zeolitu. Francouzští výzkumníci naměřili nejvyšší pevnosti v případě testovaných vzorků s přidanou mědí. Bohužel záměsí s přídavkem zeolitu se v tomto případě nedají porovnávat, jelikož jejich studie byla zaměřena pouze na obsah těžkých kovů a jejich dosažených pevností. Nicméně patrně v návaznosti na podíl těžkého kovu v celkovém objemu, vyšší třídě cementu a jinému vodnímu součiniteli se dosahovalo téměř dvojnásobných hodnot. Jejich naměřené hodnoty u vzorků s obsahem olova a mědi dosahují vyšších hodnot než vzorky kontrolní, kdežto v mém případě tělesa referenční měla pevnosti jednoznačně nejvyšší a vzorky s příměsí mědi a s obsahem olova dosahovaly výsledků spíše průměrných. Rozdílný vývoj je patrný po přidání niklu, kde se naměřené hodnoty zcela rozcházejí, avšak v případě kadmia je trend pevností zachován.

Objemové hmotnosti všech vzorků se pohybovaly mezi hranicí 1690 – 2000 kg/m³, kde spodní hranici tvořily tělesa s 1% přídavkem barya a 20% náhradou pojivové složky zeolitem a horní pak opět tělesa s baryem, tentokrát však s 5% obsahem těžkého kovu a vzorky s 5% obsahem mědi rovněž bez příměsí zeolitu. Hodnoty referenčních záměsí patřily k průměrným hodnotám.

Při porovnání pevností v tahu za ohybu stojí za zmínku tělesa s jednocentním obsahem rtuti, které dosahovaly mimořádných pevností vzhledem k ostatním měřeným tělesům, a to 8,5 MPa. Celkově nejnižších hodnot dosahovaly vzorky s přidaným kadmíem, kde se nejvyšší hodnoty při jednocentním obsahu prvku s i bez příměsí zeolitu pohybovaly na hranici 3,5 MPa.

Bohužel, přímé srovnání se studií z thajské univerzity [38] není možno provést, jelikož zkoušky jimi provedené se týkaly vzorků s vyšším přídávkem zeolitu, a to jak přírodního, tak syntetického, takže uvedení této studie bylo spíše doplňujícího charakteru. V návaznosti na jejich měření lze říci, že se zvyšováním obsahu přírodního zeolitu nad 20 % obsah těžkých kovů ve výluhu stoupá, nicméně studie byla zaměřena pouze na koncentraci niklu, chromu, zinku a mědi. Při srovnání vyluhovatelnosti past bez přidání zeolitu vykazovaly hodnoty značně vyšší, což odpovídá trendu námi měřených vzorků, kde k opačnému efektu dochází pouze u stroncia, rtuti a zirkonu. Z tohoto důvodu nebylo prováděno měření s vyšší koncentrací prvků, jelikož nejsou pro fixaci zeolitem vhodné.

V zasazení naměřených hodnot koncentrací těžkých kovů ve výluhu do tříd vyluhovatelnosti při zaměření na 5% obsah prvků se zjistilo, že baryum a stejně tak i kadmium nejsou vhodnými kovy pro fixaci tímto způsobem. U mědi bylo snížení obsahu prvku ve výluhu po přidání zeolitu dostačující i pro třídu vyluhovatelnosti I. Naproti tomu u niklu a olova, kde taktéž došlo ke snížení, byly splněny limity maximálně pro třídu vyluhovatelnosti IIb.

Při přidání zeolitu do směsi se u některých past zásadně mění velikost obsažených pórů. Relativně stabilní v tomto směru zůstávají vzorky s přídávkem barya, stroncia, olova a niklu. Naopak k výraznému zmenšení nejvíce zastoupených pórů dochází u vzorků s mědí, zirkoniem, chromem a u referenčních vzorků.

Závěrem lze tedy říci, že vhodnými těžkými kovy pro jejich případnou imobilizaci za pomoci ať cementové matrice či cementové matrice doplněné o příměs zeolitu jsou na základě mechanických vlastností a vyluhovatelnosti jako hlavních kritérií olovo, měď, chrom a nikl.

7 SEZNAM LITERATURY

- [1] GINEYS, N., AOUD, G., DAMIDOT, D. Managing trace elements in Portland cement – Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts. *Cement and Concrete Composites*. 2010, vol. 32, issue 8, s. 563-570. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2010.06.002.
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946510000855>
- [2] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4. aktualiz. vyd. Praha: VŠCHT, 2009, viii, 579 s. ISBN 978-80-7080-701-9.
- [3] TICHÝ, Miloň. *Toxikologie pro chemiky: toxikologie obecná, speciální, analytická a legislativa*. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2003, 119 s. ISBN 80-246-0566-X.
- [4] HAVEL, Milan. GAŽÁKOVÁ, Lucie. *Těžké kovy*. [online]. [cit. 2014-03-08].
Dostupné z: <http://arnika.org/>
- [5] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. *Toxicological profile for barium and barium compounds: U.S. Department of health and human services* [online]. Atlanta, 2007, s. 1-231 [cit. 2014-03-10].
- [6] GREENWOOD, Norman. EARNSHAW, Alan. *Chemie prvků I*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, s. 1-793. ISBN 80-854-2738-9.
- [7] GREENWOOD, Norman. EARNSHAW, Alan. *Chemie prvků II*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, s. 794-1635. ISBN 80-854-2738-9.
- [8] PRVKY: *Kadmium* [online]. [cit. 2017-01-04]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/48.html>
- [9] INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠŤOVÁNÍ: *Rtuť a sloučeniny*. Ministerstvo životního prostředí [online]. [cit. 2017-01-04]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/88>
- [10] STRAKA, Jan: *Periodická tabulka prvků* [online]. [cit. 2017-01-04]. Dostupné z: <http://www.tabulka.cz/prvky/ukaz.asp?id=80>
- [11] SVOBODA a kol., Luboš. *Stavební hmoty*. 3. vyd. Praha, 2013, 950 s. ISBN 978-80-260-4972-2.

- [12] LENER, Jaroslav. *Hygienické a toxikologické aspekty těžkých kovů*. Praha, 1993. Státní zdravotní ústav.
- [13] *Vyhláška 383/2001 Sb.: O podrobnostech nakládání s odpady*. Ministerstvo životního prostředí České republiky, 2001, Praha. Ve znění pozdějších předpisů.
- [14] *Vyhláška 294/2005 Sb.: O podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrch terénu a změně vyhlášky 383/2001 Sb. ve znění pozdějších předpisů*. Ministerstvo životního prostředí České republiky, 2005, Praha.
- [15] LUDWIG, Bernard, Partap KHANNA, Jürgen PRENZEL a Friedrich BEESE. *Heavy metal release from different ashes during serial batch tests using water and acid*. *Waste Management*. 2005, vol. 25, issue 10, s. 1055-1066. DOI: 10.1016/j.wasman.2005.01.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X05000383>
- [16] JANOUŠEK, Ivan. ČÍŽEK, Zdeněk. *K problematice stanovení těžkých kovů ve složkách životního prostředí*. BIJO Praha, 1993.
- [17] SOMMER, L., et al. Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plazmatech. RNDr. Horák M., CSc.. 1. vyd. Praha :Československá akademie věd, 1992.
- [18] STUŽKA, V. Analytická atomová optická spektrometrie. RNDr. J.Tillich, CSc.. 1. vyd. Olomouc: Vydavatelství Univerzity Palackého v Olomouci, 1994. 81 s. ISBN 80-7076-403-2.
- [19] MATĚJKOVÁ, Vendula. *LA - ICP - OES/MS. Indukčně vázané plazma ICP I Excitační zdroj pro atomovou emisní spektrometrii (ICP-AES), excitace M a M + 1 Ionizační zdroj pro anorganickou* [online]. [cit. 2017-01-04]. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/11518468/>
- [20] ETTLER, V.; MIHALJEVIČ, M.; KOMÁREK, M. (2004): ICP-MS measurements of lead isotopicratios in soils heavily contaminated by leads melting: tracing the degree of pollution. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378, 311-317.
- [21] KAŇA, Antonín; MESTEK, Oto. *ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE* [online]. [cit. 2017-01-04]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/AAS.pdf>. VŠCHT.

- [22] KOPLÍK, Jan. *Centrum materiálového výzkumu FCH VUT: Rentgenová fluorescenční spektrometrie* [online]. [cit. 2017-01-04]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-fluorescencni-spektrometrie>
- [23] LM TECHNOLOGIES: *Solidifikace a homogenizace* [online]. [cit. 2017-01-04]. Dostupné z: <http://www.lmt.cz/cz-solidifikace-a-homogenizace.php>
- [24] NOVÁK, Jan. *Stabilizace/Solidifikace odpadů*. [online]. [cit. 2014-04-16]. Dostupné z: <http://svoz.eu/>
- [25] JAVŮRKOVÁ, D. *Možnosti zneškodňování odpadů s obsahem těžkých kovů. Juniorstav 2005: 7. sborník: Brno, 2005. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 2005, 220 s. ISBN 80-214-2831-7.*
- [26] TOMÍČKOVÁ, Dana. *Nízkoenergetická aluminosilikátová pojivová matrice z odpadních materiálů ke stabilizaci/solidifikaci těžkých kovů*. Brno, 2007. Vysoké učení technické, 137 s.
- [27] UBBRIACO, Pietro a Domenico CALABRESE. Solidification and stabilization of cement paste containing fly ash from municipal solid waste. *Thermochimica Acta*. 1998, vol. 321, 1-2, s. 143-150. DOI: 10.1016/S0040-6031(98)00453-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603198004535>
- [28] LEE, Dongjin. Formation of leadhillite and calciumlead silicate hydrate (C–Pb–S–H) in the solidification/stabilization of lead contaminants. *Chemosphere*. 2007, vol. 66, issue 9, s. 1727-1733. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.07.012. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653506008733>
- [29] NAVRÁTILOVÁ, Eva. Metody stanovení pucolánové aktivity. *Brno: Vysoké učení technické*. s. 1-4.
- [30] PALOMO, A. a M. PALACIOS. Alkali-activated cementitious materials: Alternative matrices for the immobilisation of hazardous wastes. *Cement and Concrete Research*. 2003, vol. 33, issue 2, s. 289-295. DOI: 10.1016/S0008-8846(02)00964-X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888460200964X>

[31] XIE, Zhaohui a Yunping XI. Hardening mechanisms of an alkaline-activated class F fly ash. *Cement and Concrete Research*. 2001, vol. 31, issue 9, s. 1245-1249. DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00571-3.

Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884601005713>

[32] FRÝBORTOVÁ, I.; *Možnosti alkalické aktivace ocelářské strusky*. Brno, 2010. 51s.

[33] PUERTAS, F, A FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ a M.T BLANCO-VARELA. Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calciumsilicatehydrate. *Cement and Concrete Research*. 2004, vol. 34, issue 1, s. 139-148. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00254-0.

Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884603002540>

[34] AHMADI, B. a M. SHEKARCHI. *Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material* [online]. Construction Materials Institute, Department of Civil Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran, 2009 [cit. 2017-01-04]. Dostupné z: <http://www.c-s-h.ir/wp-content/uploads/2014/04/Use-of-natural-zeolite-as-a-supplementary-cementitious-material.pdf>

[35] ROUSKOVÁ, Jana. *Vlastnosti zeolitů a jejich uplatnění ve stavebních pojivech*. Brno, 2014. 52s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav chemie.

[36] MAKRLÍK, E., VAŇURA, P. *Zeolity a iontová výměna*. 1. vydání. Praha: 2003. ISBN 80-239-0967-3.

[37] TOMAN, Jiří. *Železo v přírodních v zeolitech* [online]. Brno, 2009 [cit. 2017-01-05]. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/211300/prif_b/. Bakalářská práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce Milan Novák.

[38] NAPIA, Chuwit, Theerawat SINSIRI, Chai JATURAPITAKKUL a Prinya CHINDAPRASIRT. *Leaching of heavy metals from solidified waste using Portland cement and zeolite as a binder* [online]. School of Civil Engineering, Institute of Engineering, Suranaree University of Technology, Nakorn Ratchasima 30000, Thailand; Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Un, 2012 [cit. 2017-01-04].

[39] MOZGAWA, W., M. KRÓL a W. PICHÓR. *Use of clinoptilolite for the immobilization of heavy metal ions and preparation of autoclaved building composites* [online]. AGH University of Science and Technology, Faculty of Materials Science and Ceramics, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland, 2009 [cit. 2017-01-04].

[40] ČSN EN 1008. *Záměsová voda do betonu - Specifikace pro odběr vzorků, zkoušení a posouzení vhodnosti vody, včetně vody získané při recyklaci v betonárně, jako záměsové vody do betonu*. Praha. Český normalizační institut. 06/2003.

[41] ČSN EN 1015-11. *Zkušební metody malt pro zdivo - Část 11: Stanovení pevnosti zatvrdělých malt v tahu za ohybu a v tlaku*. Praha. Český normalizační institut. 07/2000.

[42] 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: Český normalizační institut. 08/2003.

8 SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Pevnosti v tlaku ve 2 a 28 dnech

Tab. 2: Nejvyšší přípustné hodnoty pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti

Tab. 3: Chemické složení a základní fyzikální vlastnosti použitého cementu

Tab. 4: Chemické složení zeolitu

Tab. 5: Mineralogické složení zeolitu

Tab. 6: Složení jednotlivých směsí s příměsí 1 % těžkých kovů

Tab. 7: Složení jednotlivých směsí s příměsí 5 % těžkých kovů

Tab. 8: Hmotnosti použitých solí těžkých kovů

Tab. 9: Výsledné hodnoty mechanických vlastností cementových past s příměsí 1 % těžkých kovů a past s příměsí 1 % těžkých kovů a 20 % zeolitu

Tab. 10: Výsledné hodnoty mechanických vlastností cementových past s příměsí 5 % těžkých kovů a past s příměsí 5 % těžkých kovů a 20 % zeolitu

Tab. 11: Obsah těžkých kovů ve vodních výluzích vzorků cementových past referenčních

Tab. 12: Obsah těžkých kovů ve vodních výluzích vzorků s příměsí 1 % těžkých kovů

Tab. 13: Obsah těžkých kovů ve vodních výluzích vzorků s příměsí 5 % těžkých kovů

Tab. 14: Celková pórovitost

9 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Schéma emisního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem

Obr. 2: Schéma hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem

Obr. 3: Schéma atomového absorpčního spektrometru

Obr. 4: Energiově disperzní fluorescenční spektrometr EX6600 Xenometrix

Obr. 5: Mobilní solidifikační linka

Obr. 6: Granulometrie zeolitu

Obr. 7: Zdegradované vzorky s obsahem 5 % chromu

Obr. 8: Objemové hmotnosti všech záměsí

Obr. 9: Pevnosti v tahu za ohybu všech záměsí

Obr. 10: Pevnosti v tlaku všech záměsí

Obr. 11: Obsah těžkých kovů ve vodních výluzích cementových past

Obr. 12: Celková pórovitost

Obr. 13: Kumulovaný objem pórů pro pasty s cementovým pojivem

Obr. 14: Kumulovaný objem pórů pro pasty s příměsí zeolitu

Obr. 15: Cementové pasty s přírodním zeolitem a příměsí niklu

Obr. 16: Cementové pasty s přírodním zeolitem a příměsí kadmia

Obr. 17: Cementové pasty s přírodním zeolitem a příměsí olova

Obr. 18: Cementové pasty s přírodním zeolitem a příměsí mědi

Obr. 19: Cementové pasty s přírodním zeolitem a příměsí barya

Obr. 20: Cementové pasty s přírodním zeolitem a příměsí chromu

Obr. 21: Referenční cementové pasty s přírodním zeolitem