

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT
A DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

VÝVOJ NOVÉ METODIKY PRO HODNOCENÍ TRVANLIVOSTI SOLIDIFIKÁTŮ PŘIPRAVENÝCH Z NEBEZPEČNÝCH ODPADŮ

DEVELOPMENT OF A NEW METHODOLOGY FOR SOLIDIFICATION PRODUCTS MADE OF HAZARDOUS
WASTE DURABILITY EVALUTION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Jakub Hodul

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA

BRNO 2012

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá návrhem nové metodiky pro hodnocení trvanlivosti solidifikátů připravených z nebezpečných odpadů na základě posouzení současného stavu hodnocení stabilizovaných/solidifikovaných odpadů. Cílem práce je zhodnotit dosavadní poznatky z oblasti stabilizace/solidifikace a navrhnout optimální metodiku experimentálního prověření vlastností solidifikátů, jež zaručí dostatečnou kvalitu provedené solidifikace a bezpečné využití solidifikátů v oblasti stavebnictví.

KLÍČOVÁ SLOVA

Solidifikace, stabilizace, inkorporace, nebezpečný odpad, skládka odpadu, životní prostředí, vyluhovatelnost, extrakční fluidum, ekotoxicita, kyselinová a zásaditá neutralizační kapacita, propustnost, pevnost, kontaminant, trvanlivost, druhotná surovina, sanace.

ABSTRACT

This thesis deals with a new methodology of durability evaluation of solidification product prepared from hazardous waste based on a review of the current state assessment of stabilized/solidificated wastes. The aim of the thesis is to evaluate the current knowledge from the field of the stabilization/solidification and to draft the optimal methodology for experimental verification of solidification products to guarantee sufficient quality of carried out solidification and safe utilization in the field of the building industry.

KEY WORDS

Solidification, stabilization, incorporation, hazardous waste, waste dump, environment, leachability, extraction fluid, Acid-neutralizing capacity, permeability, strength, contaminants, durability, secondary raw materials, remediation

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

HODUL, Jakub. *Vývoj nové metodiky pro hodnocení trvanlivosti solidifikátů připravených z nebezpečných odpadů*. Brno, 2013. 66 s., Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí bakalářské práce: prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA.

PROHLÁŠENÍ O PŮVODNOSTI PRÁCE VŠKP

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 23. 5. 2013

.....
podpis autora

Jakub Hodul

PROHLÁŠENÍ O SHODĚ LISTINNÉ A ELEKTRONICKÉ FORMY VŠKP

Prohlášení:

Prohlašuji, že elektronická forma odevzdané práce je shodná s odevzdanou listinnou formou.

V Brně dne 23. 5. 2013

podpis autora
Jakub Hodul

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce prof. Ing. Rostislavu Drochytkovi, CSc., MBA za přínosné nápady a cenné rady. Zároveň bych chtěl srdečně poděkovat Ing. Boženě Vacenovské, Ph.D. za hodiny času strávené konzultacemi a hlavně za vstřícný, kolegiální a odborný přístup.

OBSAH

1. ÚVOD	8
2. TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1. Definice a pojmy	9
2.2. Legislativa v ČR.....	10
2.3. Možnosti aplikace S/S.....	10
2.4. Nepříznivé účinky kontaminantů na S/S.....	14
2.5. Rozdělení solidifikace dle místa provádění.....	14
2.6. S/S pomocí cementu.....	15
3. CÍL PRÁCE	19
4. METODIKA PRÁCE	19
4.1. <i>Etapa 1:</i> Rešerše současného stavu hodnocení solidifikovaných/upravených odpadů v ČR i zahraničí.....	19
4.2. <i>Etapa 2:</i> Legislativní a jiné postupy hodnocení solidifikovaných/upravených odpadů.....	20
4.3. <i>Etapa 3:</i> Návrh nové metodiky experimentálního prověření trvanlivosti solidifikátů	20
5. PRAKTICKÁ ČÁST	20
5.1. <i>Etapa 1 :</i> Rešerše současného stavu hodnocení solidifikovaných/upravených odpadů v ČR a zahraničí	20
5.1.1. Realizace S/S v zahraničí.....	21
5.1.2. S/S čistírenského odpadního kalu vznikajícího při primárním tavení měděné rudy ...	24
5.1.3. Hodnocení provedených S/S nebezpečného odpadu v ČR.....	28
5.2. <i>Etapa 2:</i> Postupy hodnocení solidifikovaných/upravených odpadů.....	30
5.2.1. Legislativní hodnocení odpadů podle vyluhovatelnosti	31
5.2.2. Legislativní postupy hodnocení odpadů z hlediska přijetí na SO.....	40
5.2.3. Jiné postupy hodnocení - Mikrostruktura	42
5.2.4. Legislativní požadavky pro odpady využívané na povrchu terénu	44
5.2.5. Jiné postupy hodnocení trvanlivosti solidifikátů při jejich použití ve stavebnictví	48
5.3. <i>Etapa 3:</i> Návrh nové metodiky experimentálního prověření trvanlivosti solidifikátů	53
6. ZÁVĚR	58
7. SEZNAMY	60
7.1. Seznam použité literatury.....	60
7.2. Seznam použitých zkratk	63
7.3. Seznam tabulek.....	65
7.4. Seznam obrázků.....	66

1. ÚVOD

S pokračujícím rozvojem průmyslu a tenčícími se zásobami nerostných surovin a paliv roste tlak na zvyšování stupně recyklace odpadních materiálů vznikajících v nejrůznějších průmyslových odvětvích. Mnohé z nich, zejména však odpady anorganické povahy, nacházejí využití ve stavebnictví. Jedná se však často o materiály, které obsahují nezanedbatelná množství pro životní prostředí potenciálně nebezpečných prvků, které se mohou za určitých podmínek ze hmot, do nichž byly tyto materiály přidány, uvolňovat. Zda k takovému úniku dojde, závisí na celé řadě faktorů, které je třeba zohlednit při zpracování odpadů do stavebních hmot, mimo jiné při volbě technologie. Při výběru vhodné technologie je potřeba mít k dispozici takové zkušební postupy, které by dokázaly ohodnotit nezávadnost výrobku pro životní prostředí nejen v krátkodobém, ale i v dlouhodobém měřítku.[1]

Se vzrůstajícím povědomím o možné škodlivosti některých průmyslových odpadů se po celém světě od 70. let 20. století objevují ve všech alespoň trochu environmentálně uvědomělých státech pokusy o vytvoření objektivních postupů pro stanovení "nebezpečnosti" těchto odpadů nějakým jednoduchým testem. Na základě těchto testů si pak jednotlivé národní legislativy vytvářely a vytvářejí kritéria pro další využitelnost průmyslových odpadů, eventuálně hranice, při jejichž překročení už nelze s odpadem zacházet jako s druhotnou surovinou, ale jako s nebezpečným odpadem, pro nakládání s nímž jsou pevně určena pravidla skládkování či jiného způsobu likvidace.[1]

Trend využívání odpadů je podchycován i v legislativě. Mezinárodní právní úprava zemí EU a OECD respektuje požadavky rozsáhlého mezinárodního trhu s druhotnými surovinami a přizpůsobuje tomu postupně i režim regulace, kontroly a monitoringu. Zavedené režimy jsou zavedené i pro ČR jako členskou zemi OECD a EU a jsou upraveny prostřednictvím Zákona o odpadech č. 185/2001 Sb. Nedostatečné využívání druhotných surovin v ČR bylo v minulých letech dáno především nízkou cenou za uložení odpadu na skládku ve srovnání s náklady na jejich recyklaci. Tato cena se nyní každoročně zvyšuje a v současné době se pohybuje v řádu tisíců Kč za uložení tuny nebezpečného odpadu a v řádu stovek Kč za uložení tuny ostatního odpadu.[2]

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Definice a pojmy

2.1.1. Základní terminologie dle zákona č.185/2001 Sb. o odpadech ve znění pozdějších předpisů

Odpad – každá movitá věc, které se osoba zbavuje nebo má úmysl nebo povinnost se jí zbavit a přísluší do některé ze skupin odpadů uvedených v příloze č. 1 k tomuto zákonu.

Nebezpečný odpad – odpad vykazující jednu nebo více nebezpečných vlastností uvedených v příloze č. 2 k tomuto zákonu.

Úprava odpadu – každá činnost, která vede ke změně chemických, biologických nebo fyzikálních vlastností odpadů (včetně jejich třídění) za účelem umožnění nebo usnadnění jejich dopravy, využití, odstraňování nebo za účelem snížení jejich objemu, případně snížení jejich nebezpečných vlastností.[3]

2.1.2. Další základní pojmy týkající se specifické úpravy odpadů

Solidifikace – (fyzikální imobilizační mechanismus) snižování toxicity odpadu vytvořením fyzikálních bariér, které znemožňují nebo zpomalují transport toxické látky do prostředí. Solidifikací dochází k vytvoření pevné matrice ze směsi odpadu, pojiva a případně dalších přísad – vzniká pevné, monolitické těleso, čímž dochází k podstatnému snížení specifického povrchu upraveného odpadu, přes který vyluhováním dochází k přestupu kontaminantů do prostředí.

Stabilizace – (chemický imobilizační mechanismus) snižování chemické toxicity odpadu pomocí chemických reakcí mezi pojivem a toxickou látkou v odpadu, vedoucí k trvale omezenému vyluhování škodlivých látek z odpadu. Nemusí při ní docházet ke zpeřňování odpadu.

Cementace - odpad, vodná suspenze kalů nebo zahuštěný koncentrát z odparek se za případného přídavku písku a retardačních činidel mísí ve vhodném poměru s cementem.

Stabilizát/solidifikát - anorganická matrice + anorganický (organický) polutant + pojivo na bázi silikátů: např. popel s obsahem kadmia + portlandský cement - dochází k fyzikálně-chemické stabilizaci a zároveň k solidifikaci.

Enkapsulace – solidifikační metoda, kterou se provede izolace od životního prostředí obalením částec odpadů vhodným solidifikačním médiem, přičemž může docházet k chemickým interakcím mezi pojivem a polutantem.[4]

2.2. Legislativa v ČR

Nejdůležitější zákony pojednávající možné využití upravených odpadů na povrchu terénů, případně jejich uložení na skládku jsou uvedeny v Tabulka č. 1.

Tabulka č. 1 Nejdůležitější předpisy platné v ČR hodnotící nebezpečné vlastnosti odpadů/upravených odpadů

<i>Předpis</i>	<i>Poslední znění</i>
Zákon 185/2001 Sb. o odpadech	Zákon č.457/2011 Sb.
Zákon 76/2002 Sb. o integrované prevenci a omezování znečištění, o integrovaném registru znečišťování	Zákon č.85/2012 Sb.
Zákon 17/1992 Sb. o životním prostředí	Zákon č. 100/2001 Sb.
Vyhláška 376/2001 Sb. o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů	Vyhláška č.502/2004
Vyhláška 381/2001 Sb. Katalog odpadů	Vyhláška č. 374/2008
Vyhláška 383/2001 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady	Vyhláška č. 170/2010 Sb.
Vyhláška 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady	Vyhláška č.61/2010

Vyhláška č. 376/2001 Sb., Příloha č. 1 definuje nebezpečné vlastnosti odpadů a jejich kritéria hodnocení. Mezi nebezpečné vlastnosti, které by mohl stabilizovaný/solidifikovaný odpad na povrchu terénu vykazovat, řadíme:

- H12 – Schopnost uvolňovat vysoce toxické a toxické plyny ve styku s vodou nebo kyselinami,
- H13 – Schopnost uvolňovat nebezpečné látky do životního prostředí při nebo po jejich odstranění,
- H14 – Ekotoxicita.

Obdobně jako hodnocení ekotoxicity (H14) je i hodnocení nebezpečné vlastnosti H13 v jednotlivých státech Evropské unie rozdílné. Některé státy využívají k hodnocení této nebezpečné vlastnosti ukazatele a limitní hodnoty, které jsou předepsány pro odpady ukládané na skládky, nebo využívají jiné postupy hodnocení.

2.3. Možnosti aplikace S/S

Úspěšnost provedené S/S je závislá nejvíce na následujících faktorech:

- znalost fyzikálně-chemických vlastností odpadu, který má být upraven,
- výběr nejvhodnějšího složení pojiva,
- efektivní kontakt mezi kontaminovanými látkami a činidly potřebnými pro reakci,
- dostatečná chemická a fyzikální stálost výchozích surovin,
- použití vhodného míchacího zařízení a dobré pracovní postupy,

- kontrola vnějších faktorů (teplota, vlhkost) a množství míchaného objemu, protože tyto faktory ovlivní tuhnutí, nárůst pevností a trvanlivost výsledného produktu,
- kontrola a redukce inhibitorů v procesu S/S, které také ovlivňují výsledné vlastnosti výrobků.[5]

Avšak, optimalizace procesů S/S pro konkrétní lokalitu komplikuje skutečnost, že není možné modelovat všechny dynamické procesy, které se vyskytují v dané oblasti. Nedostatek informací o tom, kde a jak byla S/S úspěšně (nebo neúspěšně) provedena v minulosti, má za následek, že tato technologie se v praxi moc nevyužívá. Evropská unie proto sestavila databázi některých provedených aplikací S/S (Stegemann a Buenfeld, 2002) zahrnující odkazy na literaturu a informace o vlastnostech výsledného produktu. Následující tabulka (Tabulka č. 2) uvádí podrobné údaje o jednotlivých uskutečněných sanacích pomocí S/S, které byly provedeny po celém světě v průběhu roků 1998-2001, zdokumentovány agenturou US EPA.[5]

Tabulka č. 2 Předchozí aplikace úpravy pomocí S/S [5]

Mís-to/dodavatel	kontaminant	upravovaný objem [m ³]	typ	pojivo	množství pojiva [%]	zvětšení objemu
<i>Marina (bagrování) Mylor, Falmouth, UK</i>	Tributylcín	2 270	vybagrovaný sediment	cement, modifikované jíly a modif. reaktivní bentonit	5,5	-
<i>Pumpherston, Edinburgh, UK Bachy Soletanche</i>	těžké uhlovodíky skládající se z parafínu, vosku a dehtu	10 500	40 % čistý dehet	cementová malta	-	20 %
<i>Midwest, US Plating Company, Envirite</i>	kovy: Cu,Cr,Ni	12 200	kaly	OPC	20	zanebatelné
<i>Alaska Refinery HAZ-CON</i>	olej/olejové kaly	1 800	kaly	OPC	≥ 50	> 35%
<i>Velsicol Chemical Memphis Env. Centre</i>	pesticidy a organické l. (pryskyřice, atd.),	75 700	kaly	OPC, pecní prach	5-15	10 %
<i>Vickery, Ohio Chemical Waste Management</i>	PCBs, dioxiny	180 000	kaly	CaO, pecní prach	15% CaO 5% pecní prach	9 %

Do roku 2001(v rámci Superfund) bylo upraveno pomocí technologie S/S 183 skládek, z toho 137 bylo upraveno ex-situ a 46 in-situ. Mezi pojiva, která se používají v rámci projektů Superfund, patří cement, fosfáty, vápno, pH pufrů, patentované přísady a jiné anorganické a organické složky, včetně polymerů, solí železa, silikátů a jílu. Tabulka č. 3 zobrazuje často používané druhy pojiv.[5]

Tabulka č. 3 Pojiva a činidla použité v projektech S/S zaznamenaných do roku 2000 [5]

Pojivo/činidlo	Počet případů použití
cement	50
patentované činidla	22
ostatní anorganické	20
fosfáty	14
pH pufrý*	12
popílek	10
vápno	10
síra	4
asfalt	4

*látky (např. hydroxid sodný), které jsou někdy přidávány během procesu S/S za účelem snížení vyluhovatelnosti kontaminantů z výsledných produktů

Mnohé skládky je obtížné upravovat, a proto se v některých případech realizuje tzv. technologie "treatment trains", která využívá dvou a více postupů úprav pro dosažení požadovaných cílů S/S. Tato technologie se používá hlavně v USA, kde ukládání nebezpečného odpadu na skládky je výrazně dražší než ve Velké Británii. Tabulka č. 4 zobrazuje typy kontaminantů, pro které byla použita technologie S/S v USA do roku 2000. Je zde vidět, že použití S/S se uplatnilo hlavně pro zpracování kovů a organických látek. U zemin, které jsou kontaminované pouze organickými látkami, se nedoporučuje použití S/S z důvodu možného vyprcháání organických látek a zpomalení hydratačních reakcí cementu.[5]

Tabulka č. 4 Typy kontaminantů upravených pomocí S/S a počet ukončených a budoucích projektů registrovaných v roce 2000 agenturou US EPA [5]

Typy kontaminantů	Počet projektů (%)
kovy	92 (56%)
organické látky	10 (6%)
radioaktivní kovy	3 (2%)
radioaktivní kovy a kovy	4 (2%)
kovy a organické látky	50 (31%)
radioaktivní kovy a organické látky	1 (1%)
nekovy	2 (1%)
organické látky a nekovy	1 (1%)

Aktualizované statistiky ukončených a neukončených projektů S/S za období 1982-2002 zdokumentovaných společností US EPA, byly presentovány v roce 2004 s údaji uvedenými v Tabulka č. 5:

Tabulka č. 5 Projekty S/S v období 1982-2002 [5]

Způsob / Projekty	Ukončeny	Neukončeny	Celkem
<i>Ex-situ</i>	105	52	157
<i>In-situ</i>	33	15	48
			205

Na rozdíl od údajů zveřejněných v roce 2000 je patrný rostoucí trend využívání technologie S/S (nárůst ze 14 % na 24 %). [5]

2.3.1. Důvody pro zavedení technologie S/S v zahraničí

S/S se zpravidla provádí v jednoúčelových zařízeních umístěných blízko konečného uložení upraveného odpadu. Tuto techniku lze použít pro všechny typy odpadů ze zpracování spalin. Solidifikace pomocí cementu se používá u mnoha druhů nebezpečných odpadů, včetně likvidace radioaktivního odpadu s vysokou i nízkou radioaktivitou. Ve většině případů lze vstupující odpad dovézt do stávajících zařízení. Náklady na samotnou solidifikaci pomocí cementu se odhadují asi na 25 EUR na tunu vstupujícího odpadu. Vyluhovatelnost solidifikovaného produktu lze pomocí této technologie ve srovnání s nezpracovaným vstupním odpadem podstatně zlepšit. Hlavním důvodem pro realizaci této technologie v Nizozemsku byl nedostatek kapacit na skládkách pro nebezpečné odpady. Tato technologie je pravděpodobně nejčastěji používanou metodou zpracování spalin (FGT) a používá se v široké míře v Evropě a Japonsku. Některé příklady solidifikace pomocí cementu jsou uvedeny v Tabulka č. 6. [6]

Tabulka č. 6 Příklady solidifikace pomocí cementu v zahraničí [6]

Země	Charakteristiky
Rakousko	Zařízení na solidifikaci pomocí cementu pro strusku a popel ze spalování tuhého komunálního odpadu (TKO) je v provozu ve Vídni
Německo	Několik společností, které těží sůl, přijímají několik druhů odpadů (např. odpady ze zpracování spalin, strusku, stavební suť z demolic) a provádí solidifikaci těchto odpadů pomocí cementu. Solidifikované odpady se pak dále využívají pro závažku nebo jako plnivo. Solidifikace pomocí cementu se u některých dolů provádí v jednom centrálním zařízení, pomocí různých postupů dle finálního určení a požadavků. Z centrálního solidifikačního zařízení se produkt dováží do dolu určeného na příjem.
Švédsko	Na jedné skládce ve Švédsku (Hogdalan) se odpad ze zpracování (čištění) spalin (FGT) solidifikovaný pomocí cementu zalévá do bloků a po zatvrdnutí se ukládá do povrchových vrstev skládky
Švýcarsko	Varianta solidifikace do cementu se používá ve Švýcarsku, kde se vstupující odpad promývá vodou v poměru 2 : 1 (K/P) a před smísením s cementem se odvodňuje. Výhodou tohoto postupu je, že se ze vstupního odpadu odstraní většina rozpustných látek, a tím se zlepší trvanlivost solidifikovaného produktu. Po solidifikaci se výstupní odpad ukládá do povrchových vrstev skládky. V některých zařízeních se směs nalévá do forem a vytvářejí se bloky, které se pak přepravují na povrchové skládky.

2.4. Nepříznivé účinky kontaminantů na S/S

2.4.1. Vliv chemických látek obsažených v nebezpečném odpadu na proces S/S

Stabilizační procesy mohou být ovlivněny přítomností některých chemických látek v odpadu nebo i jiným způsobem, např. poměrem odpadu k použitému pojivu, obsahem vody, dobou tuhnutí nebo teplotou. Příklady některých chemických látek, které mají nepříznivé účinky na stabilizační procesy, jsou uvedeny v Tabulka č. 7.[7]

Tabulka č. 7 Nepříznivé účinky chemických látek na stabilizační procesy [7]

Chemická látka	Nepříznivé účinky
Těžké kovy (Zn, Cd, Hg, Pb, As, Cr)	zpomalení tuhnutí při cementaci
Oxidační činidla (HNO_3 , $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$)	rozpad stabilizační matrice organických polymerů
Rozpuštěné soli Cu, Zn, Mg, Sn a Pb	nabobtnání a tvorba prasklin v cementové nebo vápenné matrici, zvětšení povrchu přístupného k vyluhování
Anionty v kyselých rozpouštědlech, které tvoří rozpustné vápenaté soli (např. chloridy, uhličitany, acetáty)	kation-výměnné reakce, které vedou k vyloužení Ca, zvyšují propustnost, snižují pevnosti příslušného vápenného stabilizátu
Oleje a tuky	tvorba hydrofobního povlaku na částicích cementu, zamezení hydratace, tuhnutí a zrání cementu, snížení pevnosti
Polární organické látky (alkoholy, fenoly, glykoly, organické kyseliny)	zpomalení tuhnutí cementu, snížení dlouhodobé stálosti, zvýšení odpařování těkavých látek během míchání
Těkavé organické látky	odpaření působením reakčního tepla, nelze je účinně imobilizovat
Fenoly	snížení pevnosti
Alifatické a aromatické uhlovodíky	zpomalení tuhnutí při cementaci

Hlavním problémem při definování obecných principů procesů S/S je velká druhová pestrost zneškodňovaných odpadů. Vzhledem k budoucí strategii nakládání s odpady musí být technologie S/S koncipovány vždy pro daný druh konkrétního odpadu na základě znalostí fyzikálních a chemických principů možných a realizovaných vazeb vhodných pojiv a jednotlivých složek příslušných odpadů.[7]

2.5. Rozdělení solidifikace dle místa provádění

Pojiva mohou být přidána do půdy nebo odpadu různými způsoby, ale důležité je, aby se vytvořil systém, ve kterém je odpad s pojivem dokonale promíchán a zhomogenizován.

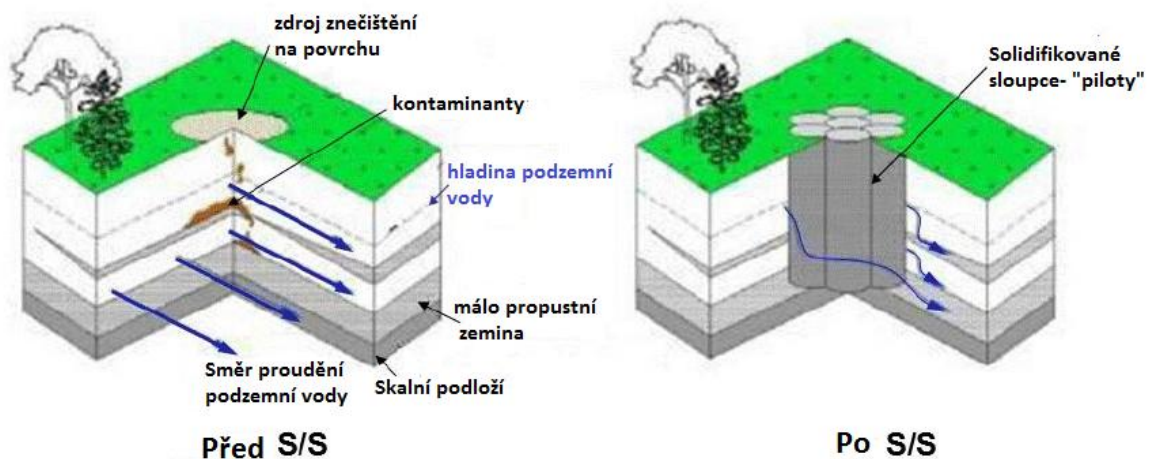
Aplikace pojiv do kontaminované půdy lze provést dvěma způsoby:

- *ex-situ* – kontaminovaný materiál je odstraněn z jeho původního uložení, upraven pomocí S/S a následně dovezen zpátky na původní místo (nebo je po úpravě odvezen na úplně jiné místo, kde je ponechán)
- *in-situ* – smíchání kontaminovaného materiálu s pojivy (činidly) se provádí na místě uložení a bez předchozího výkopu

Cement nebo vápno se přidává v suché nebo v kašovitě formě. Pojivo přidávané v suchém stavu potřebuje vodu (v půdě/odpadu) pro započítí hydratačních reakcí. Pojivo může být také dodáno ve stavu tekuté suspenze, kdy je čerpáno z míchacího zařízení na místě (např. systém vrtání, během kterého je pojivo smícháváno s kontaminovanou zemínou). Bylo zjištěno, že míchání půdy s pojivem v suchém stavu vyžaduje více energie ve srovnání s mokřým mícháním pro dosažení stejné úrovně homogenity výsledného produktu.[5]

2.5.1. Metoda in-situ S/S

Když se kontaminovaný materiál nachází v hloubce větší než přibližně 6 m, provádí se S/S pomocí technologie DSM (deep soil mixing), při které se míchá kontaminovaná půda s pojivem ve větších hloubkách pomocí šnekového vrtáku o velkém průměru. Na Obrázek č. 1 je vidět ilustrace in-situ DSM aplikace, přičemž je zde znázorněno i proudění podzemní vody před a po provedení S/S.[8]



Obrázek č. 1 Konceptní model in-situ S/S, technologie DSM [8]

2.6. S/S pomocí cementu

2.6.1. Obecný popis a využití S/S pomocí cementu (cementace)

Odpady se obvykle smíchají s portlandským cementem a aditivy, které žádoucím způsobem ovlivňují vlastnosti cementu, a dostatečným množstvím vody pro započítí hydratačních reakcí. Následně proběhne proces stabilizace i solidifikace a odpady jsou tak zakomponovány do struktury cementu. Vstupující odpad bude zpravidla reagovat s vodou a cementem za vzniku hydroxidů kovů nebo uhličitánů, které jsou obvykle méně rozpustné než původní sloučeniny kovů v odpadu. Solidifikační techniky na bázi cementu spoléhají na zařízení, která jsou obvykle snadno k dispozici.[6]

Dostatečná tvorba méně rozpustných hydroxidů nebo uhličitanů kovů v průběhu hydratačních reakcí má za následek splnění požadovaných limitů pro zkoušky vyluhovatelnosti. Výhodou technologie S/S je, že lze také zpracovávat amorfní kovy. Se solidifikovaným/stabilizovaným produktem se snadno manipuluje a riziko tvorby prachu je velmi nízké. Uvolňování těžkých kovů z produktu je také relativně nízké. Výstupní odpad lze mnohdy využít jako zásypový nebo stavební materiál v těžebním průmyslu nebo v dopravním stavitelství.

Poslední vývoj technologie se zaměřil na začlenění aditiv s cílem navázat komplikované kontaminanty před enkapsulací. Za komplikované kontaminanty se považují olovo, arsen, fenoly včetně PCP, PCB a dioxiny. Bylo prokázáno, že cement jako pojivo může katalyzovat reduktivní dechloraci TCE nebo se této reakce účastnit.[6]

Výhody použití portlandského cementu při S/S

Portlandský cement má množství chemických vlastností, které jsou zodpovědné za jeho rozšířené použití v procesu fixace toxického odpadu:

- vyžaduje vodu pro tuhnutí a tvrdnutí,
- není hořlavý a je stálý v životním prostředí,
- může být použit jako aktivátor pro ostatní potenciálně pojivové materiály, jako např. sklovité strusky nebo létavého popílku. Tato druhotná pojiva se nakonec stanou neodlučitelnou součástí cementové matrice, která využije jeden druh odpadu (popílek, struska) k fixaci jiných nebezpečnějších odpadů. Z toho plyne, že S/S na cementové bázi je výhodné pro použití v oblasti úpravy NO.[9]

2.6.1. Chemická inkorporace toxického odpadu do cementové matrice

Mezi vlastnosti cementu, kterých se využívá pro chemickou fixaci odpadu, řadíme:

- absorpce iontů dovnitř a adsorpce na povrchu, velká reakční plocha C-S-H gelů,
- precipitace (srážení) nerozpustných hydroxidů, majících vysokou alkalitu (zásaditost),
- začlenění pomocí mřížek do krystalických součástí tvrdnoucího cementu,
- vznik hydratovaných silikátů, základních solí obsahujících Ca atd., které mají za následek minimální rozpustnost upraveného odpadu.[9]

Mezi produkty hydratace cementového tmele, které jsou schopny vázat do své struktury potenciálně nebezpečné látky, patří:

AF_t – hydratované kalcium alumino sulfáty (trisulfáty), $(Ca_6Al_2O_6(SO_4)_3 \cdot 32H_2O)$, mezi které řadíme také ettringit, jsou charakterizovány strukturou složenou z Ca, Al a sulfátů. Mají extrémně otevřenou strukturu s nepravidelným rozmístěním molekul vody

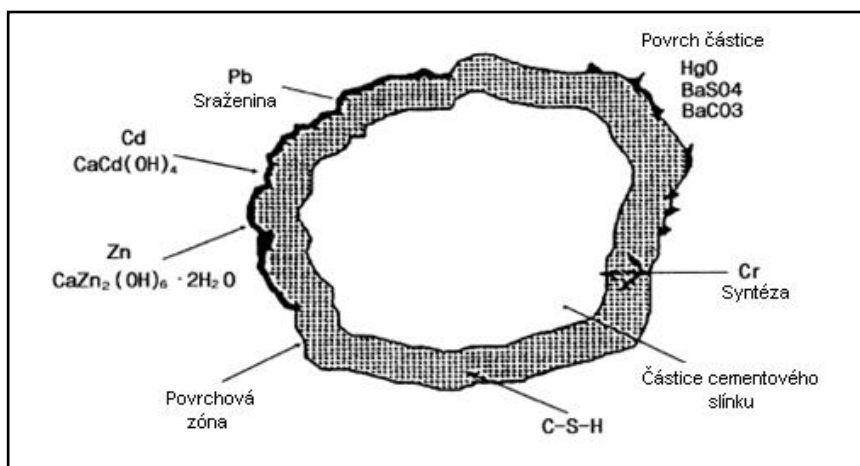
uvnitř strukturálních tunelů rovnoběžných s osou krystalů. Vyznačují se malou rozpustností a chemickou stabilitu, z čeho plyne možnost krystalochemického začlenění. Tetraedrální anionty, jako jsou CrO_4 , AsO_4 , atd. jsou schopny substituovat sulfát ve struktuře, zatímco otevřené kanálky uvnitř struktury vytvářejí možnost inkluze (začlenění) malých organických molekul. Avšak substituce polárních organických sloučenin není dostatečně prokázána.

AF_m – hydratované kalcium alumináty (monosulfáty), $(\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O})$, tuhé roztoky. Tato struktura lépe reaguje s kulovitými, ušlechtilými ionty plynového skupenství než AF_t. Jejich struktura dokáže snadno fixovat kapalné radioaktivní odpady a jod (I⁻).

Portlandit – $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$, vytváří alkalické prostředí v solidifikátu, za účelem zamezení vyluhovatelnosti potenciálně nebezpečných látek.

Hydrotalcit – $(\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ je produktem hydratace především vysokopecní strusky (vysokopecní cement), kvůli obsahu Mg. Jednotlivé vrstvy jeho struktury jsou velice flexibilní a mohou navázat dvou až tří valenční kationty (např. Ni a Co namísto Mg, Cr^{3+} namísto Al^{3+} , atd.). Anionty, jako např. C, Br, NO_3 , mohou substituovat za X^- (nebo X^{2-}). Hydrotalcit se zdá být jedním z mála případů, kde byl zaznamenán konstantní průběh substituce aniontů. Z toho můžeme usoudit, že jednoduché soli, kterých zástupcem je taky hydrotalcit, jsou důležité pro fixaci široké škály kationtů a aniontů při S/S NO pomocí cementu.[9]

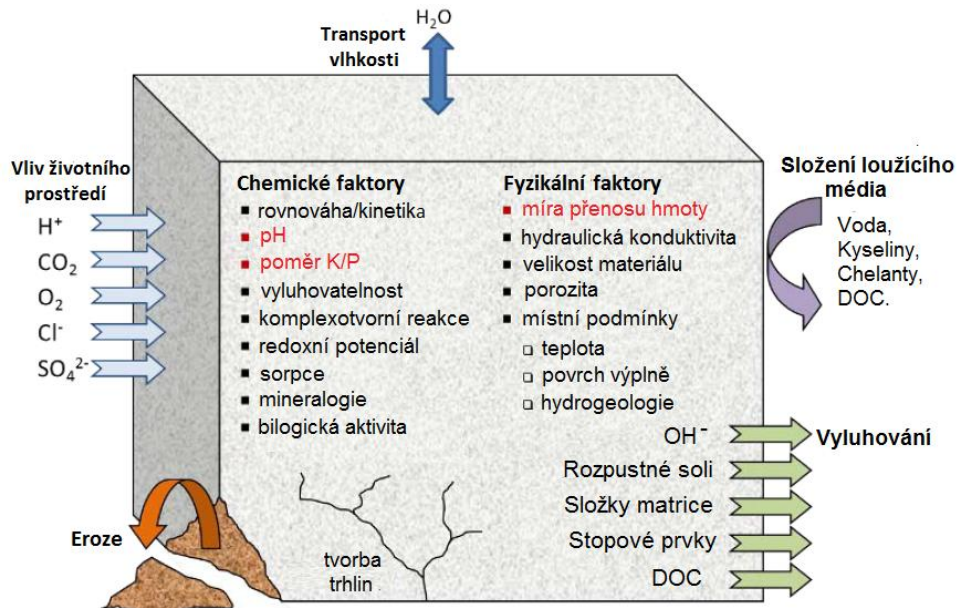
Příklad inkorporace těžkých kovů v cementové matici je vidět na Obrázek č. 2.



Obrázek č. 2 Příklad inkorporace těžkých kovů do cementové matrice [10]

2.6.2. Inertní a externí vlivy působící na stabilizovaný/solidifikovaný odpad

Úspěšnost provedené S/S se posuzuje především z pohledu schopnosti solidifikátu zachovávat si minimální vyluhovatelnost potenciálně nebezpečných látek do životního prostředí. Odpad upravený pomocí cementace, který se dostane do kontaktu s vnějším prostředím (např. využití na povrchu terénu) je ovlivňován kombinací interních a externích vlivů, které jsou zobrazeny na Obrázek č. 3.



Obrázek č. 3 Interní a externí vlivy všeobecně ovlivňující trvanlivost solidifikátů [8]

V počátečních fázích by měly být upravené toxické odpady v uzavřeném prostoru bez působení vnějších vlivů. Nicméně je nutné tyto nové produkty odvézt na úložiště, kde budou odpady stabilizované pomocí cementu reagovat s okolním prostředím. Rozdělujeme dva typy reakcí, které ovlivňují trvanlivost nového produktu:

- vnitřní - ovlivněny samotnou strukturou cementové matrice,
- vnější - podmíněny zdejším okolním prostředím (reakce s podzemní vodou nebo s lokálními minerály, atd.).[9]

Vnitřní struktura cementové matrice je stabilní, avšak otevřené póry vedou k větší vyluhovatelnosti kontaminantů. Navíc interakce mezi odpadem a matricí mohou vést k nepředvídatelným důsledkům. Například organické látky mohou rozložit poddajná komplexotvorná činidla, čímž se může zvýšit rozpustnost iontů cementu a toxických látek (vznik koloidů, které snadno migrují; vznik kyselin, které následně atakují matici a snižují její pH (redukce Ca(OH)₂), anebo vývin plynů, které mají za následek neudržitelné vnitřní tlaky v matici).[9]

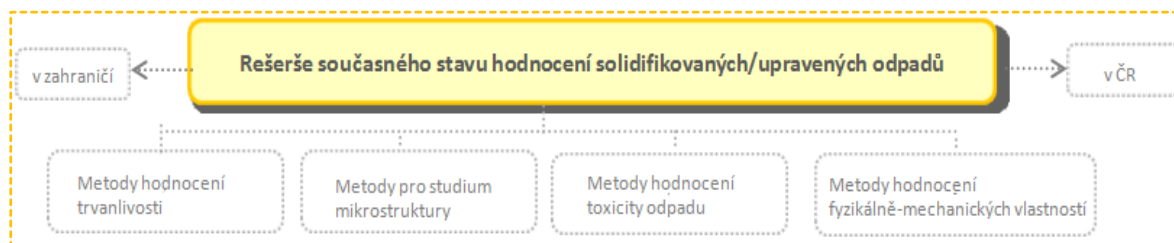
3. CÍL PRÁCE

Cílem práce je popsat a posoudit současný stav hodnocení solidifikovaných/upravených odpadů v ČR i v zahraničí a navrhnout optimální metodiku experimentálního prověření trvanlivosti solidifikátů, jež zaručí dostatečnou kvalitu provedené solidifikace a bezpečnost při využití solidifikátu.

Praktickou část této práce bude tvořit zpracování doposud získaných poznatků z oblasti solidifikace nebezpečných odpadů a možností využití solidifikátů ve stavebnictví. Dále zde budou zahrnuty rešerše pojednávající moderní a současně používané postupy a metody hodnocení trvanlivosti solidifikovaných odpadů v ČR i v zahraničí včetně identifikace metod pro studium jejich mikrostruktury. Dílčí etapa práce bude věnována posouzení legislativních postupů hodnocení solidifikovaných, resp. jinak upravených nebezpečných odpadů v ČR, ale hlavně v zahraničí, kde je tato problematika mnohem podrobněji řešena. Výsledkem této práce bude návrh optimální metodiky experimentálního prověření trvanlivosti solidifikátů připravených progresivní technologií solidifikace s cílem zaručení dostatečné kvality a trvanlivosti solidifikátu pro jeho potenciální využití především v oblasti stavebnictví.

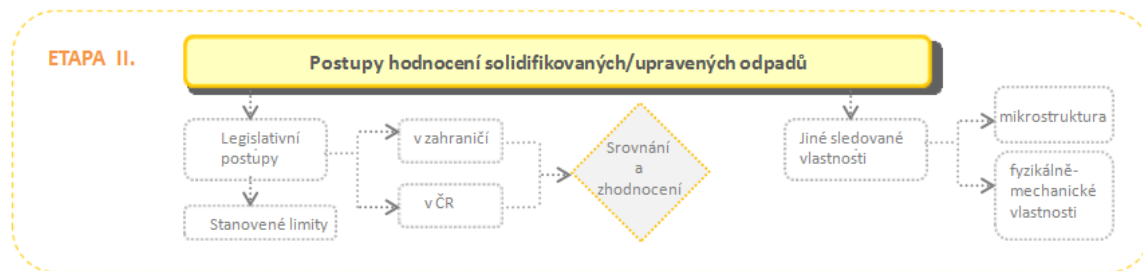
4. METODIKA PRÁCE

4.1. *Etapa 1: Rešerše současného stavu hodnocení solidifikovaných/upravených odpadů v ČR i zahraničí*



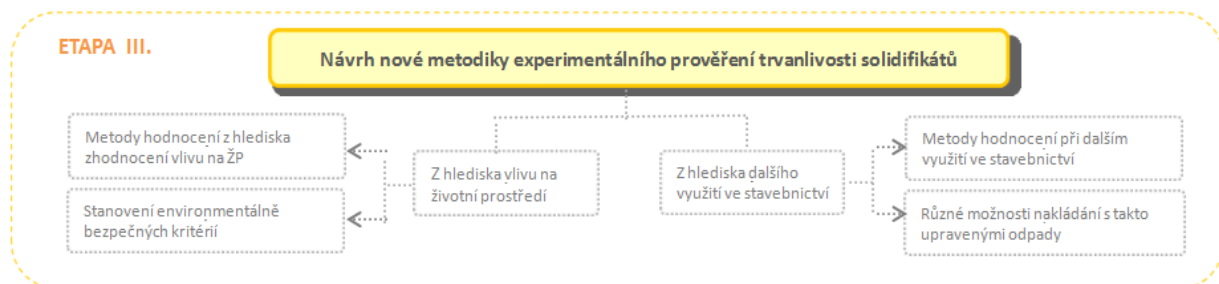
Cílem této etapy je vypracování rešerše o moderních a současně používaných postupech a metodách hodnocení provedené solidifikace/stabilizace. Budou zde zahrnuty i metody pro studium trvanlivosti a mikrostruktury solidifikátů. Nejpodrobněji budou zhodnoceny výsledky zkoušek vyluhovatelnosti a fyzikálně-mechanických vlastností, které nejvíce vystihují úspěšnost provedené solidifikace.

4.2. Etapa 2: Legislativní a jiné postupy hodnocení solidifikovaných/upravených odpadů



Cílem této etapy je zhodnotit současné legislativní postupy hodnocení solidifikovaných, resp. upravených odpadů v ČR a v zahraničí. V této etapě budou popsány platné předpisy pro hodnocení trvanlivosti solidifikátu, včetně požadovaných limitů vyplývajících ze zákona nebo z centralizovaných evropských, amerických a ostatních národních norem.

4.3. Etapa 3: Návrh nové metodiky experimentálního prověření trvanlivosti solidifikátů



V rámci řešení této etapy bude vytvořen návrh nové vhodné metodiky, podle které by se mohly optimálně posuzovat vytvořené solidifikáty z hlediska trvanlivosti a mikrostruktury. Navíc zde budou popsány potenciální způsoby využití solidifikátu ve stavebnictví, anebo jiné možnosti nakládání s takto upravenými odpady. Součástí této etapy bude také stanovení environmentálních a bezpečnostních kritérií a bude posouzen vliv na životní prostředí.

5. PRAKTICKÁ ČÁST

5.1. Etapa 1 : Rešerše současného stavu hodnocení solidifikovaných/upravených odpadů v ČR a zahraničí

V této etapě jsou popsány metody pro studium trvanlivosti a mikrostruktury solidifikátů. Cílem je shrnout dosavadní poznatky z oblasti hodnocení provedených S/S v různých zemích. Nejdůležitější je zjistit, které zkoušky jsou nevyhnutelné pro stanovení toxicity různých typů solidifikátů. Posouzení vlivu na životní prostředí je realizováno téměř vždy

na základě porovnání výsledků zkoušek s požadovanými hodnotami uvedenými v legislativě daného státu. Pomocí různých postupů lze určit, jestli byla provedená S/S úspěšná, ale ne vždy je to možné, protože posouzení dlouhodobé stability solidifikátu nebylo doposud plně objasněno.

Počet úspěšně provedených aplikací S/S u nás a v zahraničí není mnoho. Nicméně, z těch provedených sanačních opatření, která jsou popsána v odborné literatuře, je možné získat dostatek informací, aby se daly prezentovat jednotlivé případové studie kvalitně provedených S/S.

5.1.1. Realizace S/S v zahraničí

I. Sanační opatření in-situ S/S v Ardeer (Skotsko)

Tento první projekt úpravy pomocí in-situ S/S (geoenvironmentální aplikace) ve Velké Británii byl proveden na počátku roku 1995. Skládka byla používána pro uložení odpadů vznikajících při výrobě silikonu přibližně 40 let.[5]

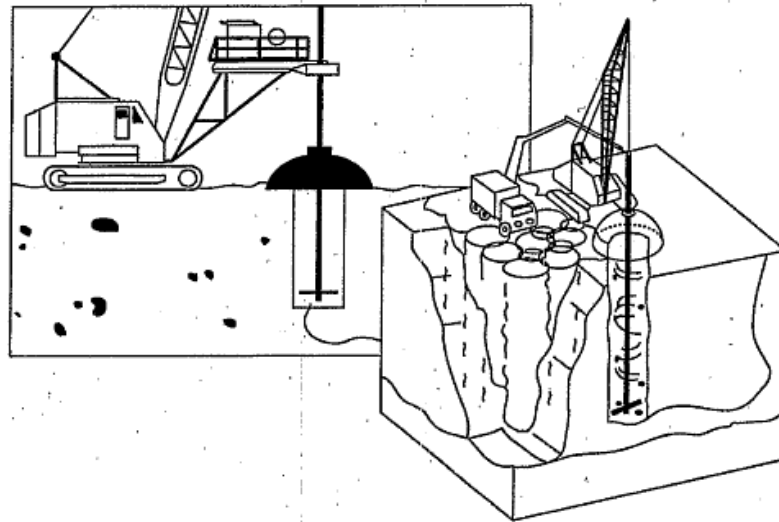
Tato neohraničená skládka byla v provozu až do roku 1993. V průběhu deseti let se sledovala kvalita podzemní vody uvnitř a v okolí zamořeného prostoru. Monitorování ukázalo, že objem podzemní vody vypouštěné do ústí řeky Garnock z oblasti skládky byla asi 15 000 litrů za den (propustnost 10^{-3} /s). Podzemní vody pod skládkou byly kyselé se zvýšenou koncentrací kovů a vytvářely znečišťující proudění ve směru ústí. Především z toho důvodu bylo zapotřebí provést rychlou a kvalitní sanaci skládky.[5]

Technologie úpravy pomocí S/S byla vybrána jako nejvhodnější, protože bylo možné tímto způsobem neutralizovat nízké pH a imobilizovat kovy nacházející se na skládce. Bylo potřeba upravit asi 10,000 m³ NO (nebezpečného odpadu). Nejprve se vyzkoušelo několik směsí na bázi cementu. Byly provedeny zkoušky: doba tuhnutí a tvrdnutí, stanovení pevnosti (UCS), propustnost (permeabilita), zkoušky vyluhovatelnosti, ANC a Francouzský test vyluhovatelnosti - NFX31 211. Ke stabilizaci odpadu byly vybrány tři směsi na bázi následujících pojiv:

- vápno, jako neutralizační činidlo,
- OPC jako hydraulické pojivo pro poskytnutí pevnosti v prostém tlaku (UCS) alespoň 100 kPa po 7 dnech,
- popílek (PFA) jako plnivo pro stabilizaci kalu a zlepšení vyluhových vlastností.

Nejprve se provedlo ověření S/S jenom na malé ploše skládky, které mělo za úkol optimalizaci maltové směsi. Následně byla provedena úplná sanace, ve které bylo vyvrtných 2407 „pilot“ až do hloubky 5 m (v průběhu 20 týdnů, za cenu něco málo přes 750,000 £). Stabilizace byla provedena použitím čtyřlpatkového šneku o průměru 500 mm. Dávkování suspenze bylo stanoveno na 230 litrů/m. Posouzení se pak provádělo

na vzorcích čerstvě upraveného odpadu pořízených částečným odkrytím povrchu, znovu vyvrtáním přes dokončené „piloty“ a posouzením pevnosti dynamickým penetračním systémem na místě. Po dokončení sanace bylo zapotřebí nainstalovat studny pro monitorování podzemních vod, jejichž kvalita je čtvrtletně monitorována.[5]



Obrázek č. 4 Schematický náčrt S/S kontaminovaných půd [11]

Po 28 dnech od dokončení S/S skládky, byly zkoušeny odebrané vzorky solidifikovaného odpadu – válce o průměru 100 mm. Výsledky zkoušek byly následující:

UCS	>200 kN/m ² , (70 vzorků)
ANC	>2 meq/H ⁺ /g při pH 9, (4 vzorky)
Propustnost	1 x 10 ⁻⁷ ms ⁻¹ , (4 vzorky)

U stabilizované/solidifikované kontaminované zeminy se vyžaduje určitá mechanická pevnost (UCS), která deklaruje stabilitu a podílí se na minimalizování degradace a eroze solidifikovaného odpadu. Zkouškou ANC byla posouzena odolnost proti vlivu chemicky agresivním látkám, hlavně kyselým dešťům. Z hlediska trvanlivosti je potřeba dosáhnout požadovanou propustnost solidifikovaného odpadu, aby bylo zabráněno vyluhování kontaminantů do podzemních vod. Všechny vzorky splnily požadované limity, a proto můžeme sanaci označit za úspěšnou.

II. Realizace S/S na skládce NO v Nantieux (Francie)

Skládka odpadů v Nantieux byla kontaminovaná železnými arzeničnany a sodným kalem. Odpad z průmyslové výroby kobaltu a sodíku byl zde přijímán v letech 1955-1989. Objem skládky byl odhadnut na 50,000 m³, přičemž se nacházela na strmém svahu. Hlavní fáze sanace byla zahájena v roce 1999, kdy byl vystavěn kamenný val na úpatí skládky pro zamezení přímého znečištění řeky Isère. Cílem S/S bylo dosáhnout chemickou stabilitu - vyluhovatelnost arsenu (As) pod 10 mg/kg a UCS ≥1 MPa.[5]



Obrázek č. 5 Jednotlivé fáze sanace skládky pomocí technologie S/S [12]

Kontaminovaný materiál musel být upraven na místě (in-situ) navzdory obtížnému přístupu. Obrázek č. 5 zobrazuje jednotlivé etapy sanace skládky. Tabulka č. 8 zobrazuje koncentrace těžkých kovů ve výluhu neupraveného odpadu. Přibližně 180 až 250 tun činidel bylo spotřebováno za den, přičemž zařízení bylo v provozu 15 až 20 hodin denně a v důsledku procesu S/S se objem materiálu značně zvětšil. Kusy menší než 50 mm byly transportovány, zváženy a následně míchány spolu s činidly v homogenizační míchačce. Z původně kašovitého odpadu se stal po zpracování vlhký granulovaný prášek, se kterým se snadno manipulovalo (Obrázek č. 6).[13]

Tabulka č. 8 Výsledky zkoušek vyluhovatelnosti neupraveného odpadu [14]

	rozpuštěný podíl [%]	As	Cd	Cr	Ni	Pb	Zn
průměr	9,75	11150	<0,03	2,26	2,29	1,62	0,59
minimum	0,29	26,1	<0,03	0,06	0,15	0,9	0,06
maximum	40,15	56634	<0,03	9,9	21,9	4,8	6,3

Pozn.: koncentrace kovů je vyjádřena v mg/kg neupraveného vzorku, rozpuštěný podíl v [%] suchého vzorku



Obrázek č. 6 Úprava
du na jemný granulát [13]

Úspěšnost provedené S/S byla posuzována převážně metodikou ENV 12920 (zkouška vyluhovatelnosti na infiltraci deště přes vegetační vrstvu). Voda v řece Iséře musela splňovat normové požadavky pro pitnou vodu (Světová Organizace pro zdraví). Z výsledků provedených zkoušek plyne, že zpracovaný odpad má zanedbatelný dopad na řeku Iséře. Množství vyluhovaného As po provedené solidifikaci bylo v přibližně 1,5 mg/kg. Průměrná pevnost v prostém tlaku (UCS) se u solidifikátů pohybovala kolem 5 MPa.

Pro zpevnění nově vytvořeného stupňovitého svahu se použila geotextilie a pod solidifikovaným odpadem, který sloužil, jako zásypová vrstva byla uložena drenážní vrstva.[14] Na Obrázek č. 7 je možné vidět dokonce vegetaci a chodník pro pěší na nově vytvořeném svahu vytvořeného ze solidifikovaného odpadu.



Obrázek č. 7 Dokončená sanace skládky nebezpečného odpadu [13]

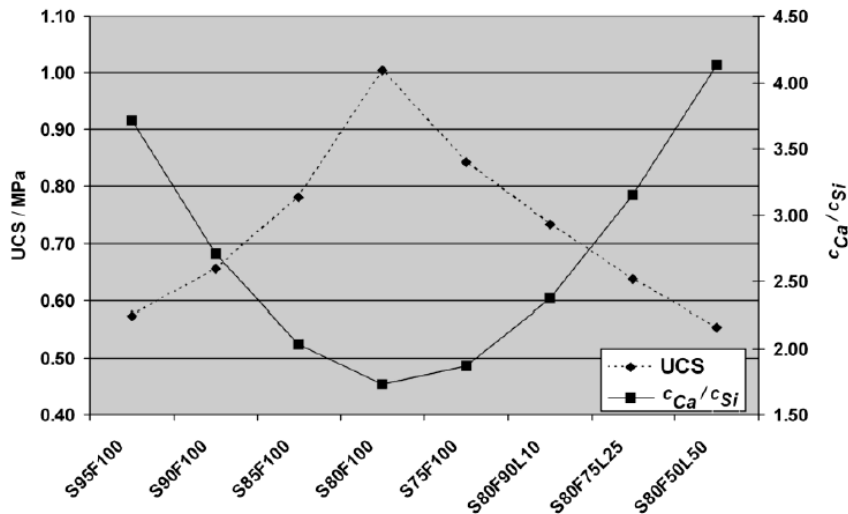
5.1.2. S/S čistírenského odpadního kalu vznikajícího při primárním tavení měděné rudy

Odpadní kal z čistírny odpadních vod vznikajících v důsledku čištění spalin, chladících procesů a elektrolytické rafinace v měděné huti RTB Bor v Srbsku byl upraven procesem S/S, přičemž jako pojivo byly použity popílek (FA) a vápno. FA obsahuje hydraulické oxidy (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3), které se zúčastňují spolu s CaO hydratačních reakcí za vzniku sloučenin, které jsou schopny navázat do své struktury těžké kovy obsažené v odpadním kale. Pro optimalizaci S/S bylo navrženo několik směsí, s různým obsahem FA a vápna. Zkoušeli se taky směsi, které obsahovali jako pojivo pouze FA.[15]

Minimální požadována pevnost v prostém tlaku (UCS) byla 0,35 MPa (US EPA).

Při $\geq 25\%$ obsahu pojiva ve směsi UCS začala klesat, v důsledku nízkého vodního součinitele, kterého hodnota musí být v rozmezí 0,6 - 0,4. Příklad vápna způsobil pokles UCS po 28 dnech zrání, kvůli nedostatku přítomného SiO_2 (nadbytečný Ca(OH)_2 nedokázal úplně zreagovat). Nejvyšší UCS bylo dosaženo při nejnižším poměru

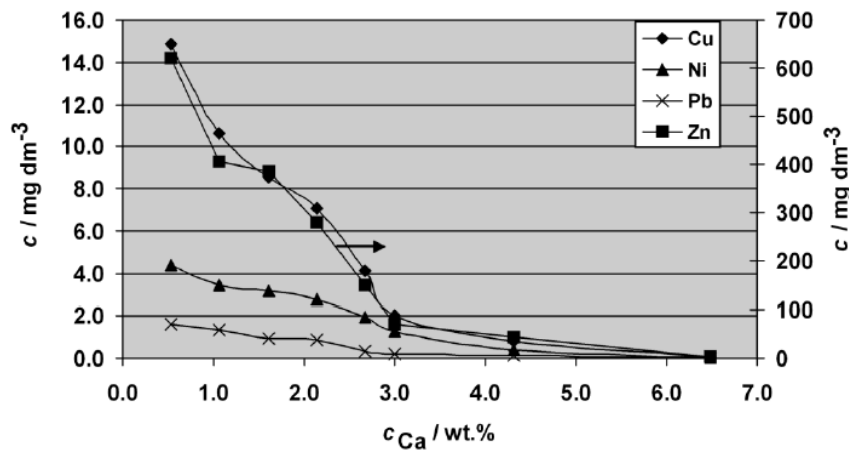
c_{Ca}/c_{Si} (80 % kalu, 20 % FA), jak je vidět na Obrázek č. 8. Z výsledků plyne, že SiO_2 je nejdůležitější složkou pro nárůst pevností solidifikovaných odpadů.[15]



Obrázek č. 8 Závislost UCS po 28 dnech na poměru koncentrace c_{Ca}/c_{Si} [15]

Pro simulování dlouhodobých procesů vyluhování byla provedena zkouška vyluhovatelnosti podle normy EN 12457-4 (ve stáří 28 dní) a Zkouška TCLP 1311 (ve stáří 180 dní), přičemž obě jsou zahrnuty v srbské legislativě. Obsah FA v solidifikátu způsobil pokles vyluhovatelnosti některých těžkých kovů oproti neupravenému kalu až o 99,7%. Vyluhovatelnost As byla snížena o 90 %.[15]

Koncentrace Zn v roztocích byla po zkoušce podle EN 12457-4 pod 0,1 mg na 100 g vysušeného materiálu (u všech vzorků) a upravený odpad mohl být zařazen mezi skupinu ostatních odpadů. Avšak, koncentrace Zn po zkoušce TCLP 1311 byla u některých vzorků tak vysoká, že museli být zařazeny mezi NO. Hodnota pH extrakčního fluida je hlavním parametrem, který ovlivňuje vyluhování polutantů. Přídavek vápna měl za následek lepší stabilizaci Zn a ve vzorku s 50% množstvím CaO v pojivu byla vyluhovatelnost Zn snížena o 99,8% oproti neupravenému kalu. Významné snížení vyluhovatelnosti nastává při dosažení dostatečně vysokého pH, které lze zabezpečit dostatečným množstvím $Ca(OH)_2$ v solidifikátu. Závislost koncentrace Ca na obsahu těžkých kovů ve výluhu zobrazuje Obrázek č. 9.[15]



Obrázek č. 9 Závislost koncentrace těžkých kovů ($c/\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) ve výluhu na množství Ca obsaženého v pojivě ($c_{Ca}/\text{hm.}\%$) [15]

Z výsledků zkoušky ANC plyne, že pufrční kapacita solidifikovaného/stabilizovaného odpadu je lineárně závislá na koncentraci Ca v FA a vápně.

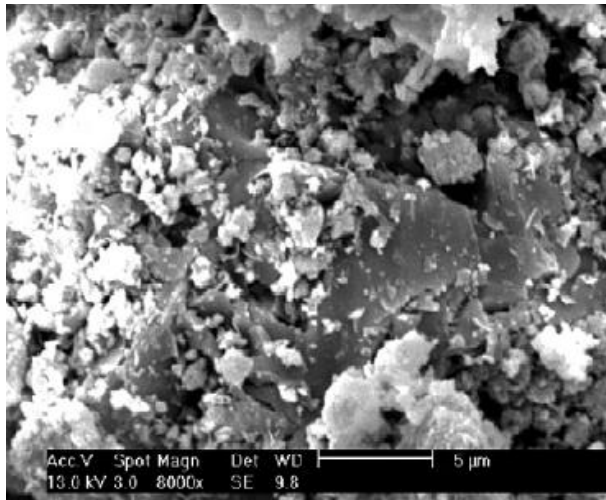
Závěrem lze usoudit, že vzorky obsahující 20 % pojiva (50 % FA, 50 % vápna) splnily všechny požadavky pro jejich bezpečné uložení na skládku, protože pojivo obsahovalo optimální poměr $\text{CaO}:\text{SiO}_2$.

III. Využití odpadu obsahujícího chrom pro výrobu cementového slinku a vliv přídavku chromu na vlastnosti cementu

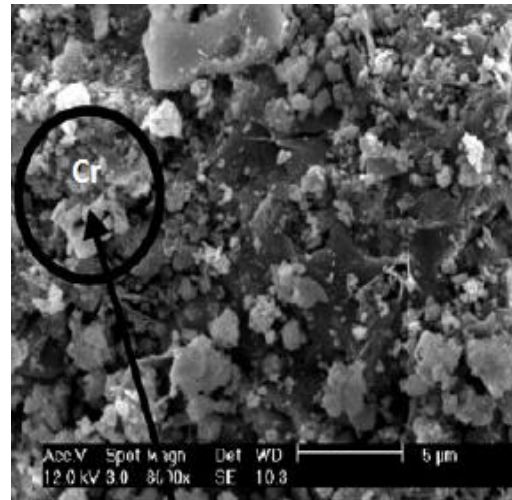
Cílem tohoto experimentu bylo dokázat možnost využití odpadu s obsahem Cr (chromu) při výrobě cementu, přičemž by nedošlo ke zhoršení procesu slinování, vlastností cementu ani zatvrdlé cementové malty. V Thajsku se průmyslový odpad obsahující značné množství Cr využíval jako druhotná surovina nebo jako alternativní palivo pro výrobu cementového slinku.[16]

Surovinová moučka (vápenec, jíl, železná ruda) se smíchala s Cr_2O_3 o různých koncentracích (0,1; 0,5; 1; 2 a 5 hm. % Cr). Jednotlivé vzorky byly důkladně promíchány a vypalovány v elektrické peci při $1450\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 90 minut a následně zchlazeny. Takto vyrobený slinek se smíchal se sádrovcem (4,5 hm. %) a pískem (100% SiO_2), (poměr pojiva ku písku= 1:2,75). Vodní součinitel byl zvolen 0,45.[16]

Pomocí SEM bylo zjištěno, že čím je vyšší koncentrace chromu v cementu tím problematičtěji vznikají amorfní CSH gely a destičkovitý portlandit. Z analýzy slinku metodu EDS se dokázalo, že chrom se nachází ve slinku hlavně ve formě silikátových sloučenin. Pomocí Obrázek č. 10 a Obrázek č. 11 lze porovnat referenční cementovou maltu s cementovou maltou s 5% obsahem Cr po 7 dnech zrání. Na Obrázek č. 10 je vidět množství CSH gelů v podobě světlých útvarů na rozdíl od Obrázek č. 11, na kterém jsou většinou zastoupeny sloučeniny Cr.[16]



Obrázek č. 10 Mikrostruktura cementové malty bez chromu po 7 denní hydrataci (světlé plochy=CSH gely) [16]



Obrázek č. 11 Mikrostruktura (Morfologie) cementové malty s 5% obsahem chromu po 28 denní hydrataci [16]

- **Pevnost v tlaku**

Bylo dokázáno, že přítomnost Cr snižuje pevnost v tlaku a zpomaluje proces tuhnutí a tvrdnutí cementu. 5% množství Cr v surovinové moučce sníží pevnost cementové malty až o 30 %. Částečná náhrada surovinové moučky odpadem s obsahem Cr vede ke snížení obsahu C_3S a zvýšení obsahu C_2S a volného vápna ve slínku, z čehož plyne snížení krátkodobé pevnosti. Volné vápno má za následek tvorbu trhlinek, které snižují pevnost zatvrdlé cementové malty.[16]

- **Zkoušky vyluhovatelnosti po 28 dnech zrání cementové malty**

- Koncentrace Cr ve výluhu u zkoušky TCLP 1311 překročili limity dané US EPA (40 CFR 261.24 - 5 mg/l) u vzorků s 0,1% obsahem Cr v surovinové moučce, a proto byl tento materiál zaříděn mezi NO.
- Zkouška podle EA NEN 7375:2004 se prováděla za použití 2 extrakčních médií: směs H_2SO_4 a HNO_3 (80:20 objemově, syntetický kyselý déšť) při pH=3 a demineralizovaná voda při pH=7 (přirozené prostředí). Výsledky zkoušky byly porovnány s limitními hodnotami uvedenými v britské legislativě (Environment Agency of England and Wales Standards). Maximální koncentrace Cr ve výluhu pro přijetí na skládku NO činí 25 mg/m^2 . Tabulka č. 9 ukazuje, že tato hodnota byla překročena ve výluhu s demineralizovanou vodou u vzorku připraveného ze surovinové moučky s 1,0 % Cr, v případě syntetického kyselého deště už při 0,5% množství přidaného Cr.[16]

Tabulka č. 9 Kumulativní vyloužené množství Cr po zkoušce EA NEN 7375:2004 [16]

Zkouška	Obsah Cr v surovinové moučce [hm. %]	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0
	extrakční medium	Koncentrace Cr ve výluzích				
EA NEN 7375: 2004 [mg/m²]	demineralizovaná voda	7	24	39	88	184
	syntetický kyselý déšť	20	101	204	338	871
TCLP 1311 [mg/l]	CH ₃ COOH	5,8	26,3	46,7	105,5	265,9

- **Zhodnocení výsledků experimentu**

Z výsledků provedených zkoušek vyplývá, že odpady s obsahem Cr nemohou být přimíchávané do surovinové moučky pro výrobu cementu, především kvůli vysoké koncentraci Cr ve výluzích (několikanásobné překročení limitů stanovených v zahraničních legislativách). Se zvyšujícím se přídatkem odpadu s obsahem Cr do surovinové moučky se zhoršují i fyzikálně-mechanické vlastnosti zatvrdlé malty a prodlužuje se doba tuhnutí a tvrdnutí cementové malty.[16]

5.1.3. Hodnocení provedených S/S nebezpečného odpadu v ČR

Pro hodnocení S/S v ČR byly vybrány pouze dva příklady týkající se možnosti imobilizace nebezpečného odpadu pomocí hydraulického pojiva, protože v ČR bylo jen málo provedených aplikací S/S, jejichž součástí bylo i ověření trvanlivosti (stability) solidifikovaného odpadu. První experiment se zabývá závislostí množství imobilizovaného NO v cementové matici na obsahu těžkých kovů ve výluhu při různém pH, z čeho lze usoudit stabilitu solidifikátu v různém prostředí jeho uložení. Druhý výzkum byl zaměřen na hodnocení vlastností stabilizovaného neutralizačního kalu za účelem jeho využití pro stavební účely. V obou případech byla snaha využívat při S/S druhotné materiály, které mají hydraulické vlastnosti a mohou nahradit portlandský cement, jehož použití je ekonomicky náročné.

Staré ekologické zátěže v ČR jsou většinou sanovány pomocí vnějších vertikálních bariér z podzemních stěn ze speciální těsnicí směsi ECOSOL® vetknuté až do vrstvy nepropustných jílu. Směs ECOSOL® se vyznačuje, kromě vysoké nepropustnosti ($k_f \leq 10^{-9}$), i výbornou schopností vázat ionty škodlivých látek z vodního roztoku. Současně s vytvořením vnější bariéry se provádí in-situ solidifikace vrchní vrstvy skládky odpadů promícháním s vhodnými hydraulickými činidly. Nakonec se provede zásyp ze zpevněného inertního materiálu, který vytváří stabilizační výplňovou a roznášecí plombu.

V rámci prováděné sanace je nutné zřídit monitorovací vrty a studny pro monitorování kvality podzemní vody. Navíc se provádějí plynové drenáže pro sledování ovzduší v těsné blízkosti sanované plochy.[17]

I. Stabilizace/solidifikace odpadu s obsahem olova pomocí fosforečnanového cementu

Odpad vzniklý při zneškodňování vyřazené munice, byl upraven pomocí technologie S/S za použití fosforečnanového cementu (struska + KH_2PO_4) jako pojiva. Fosforečnanový cement byl vyroben z popílku a strusky vznikajících při zpracování železných a neželezných rud. Kvůli obsahu amfoterních kovů (Pb, Zn) v odpadu byl pro hodnocení účinnosti S/S navržen komplexní vyluhovací test. Pomocí třech dílčích vyluhovacích zkoušek: v kyselém (TCLP 1311), alkalickém (v prostředí boritanového pufru) a vodném médiu (ČSN EN 12 457-4) byla zjištěna stabilita solidifikátu při různém pH. Tabulka č. 10 zobrazuje výsledky zkoušky vyluhovatelnosti podle ČSN EN 12 457-4. Mechanické vlastnosti byly posouzeny na základě zkoušky pevnosti v tlaku.[18]

V alkalickém prostředí se snížilo pouze množství vylouženého Cr (přibližně 30x), obsah ostatních kovů se značně zvýšil oproti vodnému výluhu. Podařilo se solidifikovat až 40 % NO a pevnost v tlaku po 7 dnech tvrdnutí překročila 10 MPa – fosforečnanový cement se osvědčil jako plnohodnotné pojivo. Z pohledu zkoušek vyluhovatelnosti solidifikovaný odpad vyhověl limitním hodnotám daných US EPA a v případě vodného výluhu bylo možné solidifikovaný odpad zařadit do IIa třídy, z čeho plyne, že by mohl být umístěn na skládku ostatního odpadu v ČR.[18]

Tabulka č. 10 Sledované parametry ve vodných výluzích solidifikátu [18]

množství odpadu [% hm.]	Zn [mg/l]	Cr [mg/l]	Pb [mg/l]	pH	Konduktivita K[mS/cm]
0	0,009	0	0,027	9,3	8,48
5	0,005	0	0,014	9,4	6,05
25	0,005	0,189	0,015	9,9	7,10
30	0,009	1,003	0,022	9,9	7,56
40	0,005	1,454	0,029	9,8	8,61
limitní hodnoty dle vyhlášky 294/2005 Sb. (IIa.třída)	3	7	5	≥6	-

II. S/S neutralizačních kalů ze staré ekologické zátěže ve Frýdku-Místku

Neutralizační kal z lokality Válcovny plechů ve Frýdku-Místku je znečištěn ve značné míře sloučeninami niklu a manganu, a proto musel být upraven technologií S/S. Bez ohledu na rozdílný způsob výroby zkušebních těles, doby a podmínek vyzrávání a odlišných postupů testů vyluhovatelnosti solidifikátů, se vyluhovatelnost Ni a Mn vodou snížila o 2 až 3 řády u všech 5 druhů použitých stabilizačních přísad (4 fluidní popílků, cement). Účinnost všech 4 druhů fluidních popílků jako stabilizačních přísad je při stej-

ném dávkování (1:1 hmot. dílů) srovnatelná s účinností cementu. Fluidní popílek z Tepelárny Olomouc jako stabilizační přísada pro stabilizaci neutralizačního kalu Frýdek-Místek v množství pouze 20 % hmot. dosahuje vysokého solidifikačního a stabilizačního účinku, a tak lze plně nahradit drahé stabilizační přísady, jako jsou vápno nebo cement.[19]

Pevnost v tlaku zkušebních těles vyrobených ze zavlhých směsí zhutněním pýchováním je po 28 dnech zrání více než postačující (3-5 MPa) pro zamýšlené stavební využití. Po 28 dnech zrání je stabilizovaný neutralizačního kal dostatečně únosný pro bezpečnou pochůzku i pro проезд kolových vozidel. Měření lineárních a objemových změn stabilizátu po 28 dnech zrání naznačují, že stabilizovaný kal po odlevu ve formě husté suspenze do konstrukce zemního tělesa bude vytvářet pevné bloky s minimálním výskytem trhlin. Vynikající výsledky experimentů vyluhovatelnosti vodou po 28 dnech zrání dávají předpoklad pro certifikaci stabilizovaného kalu Frýdek-Místek jako stavebního materiálu pro konstrukční prvky skládek odpadů, což bylo i hlavním cílem výzkumu.[19]

Závěr 1. Etapy:

Hodnocení provedené S/S se většinou posuzuje pomocí zkoušek vyluhovatelnosti. Z obsahu koncentrace potenciálně nebezpečných látek ve výluhu a zjištění schopnosti odolávat chemicky agresivním podmínkám lze zjistit, jestli vytvořený solidifikát bude odolávat prostředí, ve kterém bude uložen. Objasněním mikrostruktury solidifikátu lze zjistit důsledek kontaminantů na systém pojivo-odpad, na základě vznikajících novotvarů v průběhu hydratace. Především u in-situ solidifikaci skládek NO se stanovuje propustnost provedených „pilot“. Mezi důležitou charakteristiku solidifikátu řadíme jeho pevnost, která vypovídá o stabilitě a odolnosti solidifikátů proti mechanickému poškození. Požaduje se taková pevnost, aby mohl být solidifikát periodicky zatěžován dopravními prostředky, přičemž by nedocházelo k jeho degradaci.

5.2. Etapa 2: Postupy hodnocení solidifikovaných/upravených odpadů

Tato etapa se zabývá především popisem jednotlivých postupů, pomocí kterých se stanovují vlastnosti upraveného NO. Většina zkoušek popsanych v této etapě patří mezi legislativní postupy hodnocení nebezpečnosti upraveného (neupraveného) odpadu. Srovnáním výsledků zkoušek s limitními hodnotami je následně upravený odpad zaříděn do určité třídy vyluhovatelnosti nebo se posoudí, jestli splňuje požadavky využití na povrchu terénu. Existuje množství dalších postupů, pomocí kterých lze zjistit, jestli byl kontaminant úspěšně navázán do matrice cementového tmelu. Současně je potřeba také sledovat změnu vlastností solidifikátu v čase pro zajištění jeho trvanlivosti a environmentálních požadavků.

5.2.1. Legislativní hodnocení odpadů podle vyluhovatelnosti

Zkoušky vyluhovatelnosti jsou jedny ze základních testů, podle kterých si jednotlivé národní legislativy vytvářely a vytvářejí kritéria pro další využitelnost průmyslových odpadů. Při překročení těchto legislativních kritérií už nelze s daným odpadem zacházet jako s druhotnou surovinou, ale jako s nebezpečným odpadem. Ve světě existuje celá řada různých zkoušek vyluhovatelnosti, přičemž každá z nich je něčím specifická. Na vytvoření výluhu jsou vypracovány speciální metodiky, které se liší postupem vyluhování (počtem extrakčních kroků, vyluhovacím činidlem, dobou loužení atd.) Některé testy mají podobný postup, a proto je možno rozdělit na několik kategorií. Mezi důležité informace, které je potřeba sledovat patří *celkové množství toxického prvku, které se může uvolnit* („test maximální vyluhovatelnosti“) a *rychlost jeho uvolňování*. Takové testy pak umožní předvídat stabilitu vazeb toxických látek a možnosti ohrožení životního prostředí a pomohou zvolit vhodnou stabilizační/solidifikační metodu, která by snížila jejich uvolnitelnost.[20]

5.2.1.1. Rozdělení zkoušek vyluhovatelnosti

V principu můžeme testy, s jejichž pomocí lze kvantitativně posuzovat ekologickou přípustnost materiálů s definovaným podílem průmyslových odpadních materiálů, rozdělit následovně:

- a) Extrakční (statické, kádinkové) testy
- b) Dynamické testy

I. Extrakční (statické, kádinkové) testy

Tyto testy zahrnují všechny metody, při kterých je stanovené množství loužícího media po předepsanou dobu v kontaktu se stanoveným množstvím odpadu, bez obnovování media. Po této době je výluh odseparován a jsou na něm stanoveny koncentrace rozpuštěných látek. Výluh může být u některých testů odebrán a analyzován i v průběhu loužení, pro stanovení průběhu uvolňování látek v čase. [21]

Nevýhody testů tohoto typu spočívají na následujících faktorech:

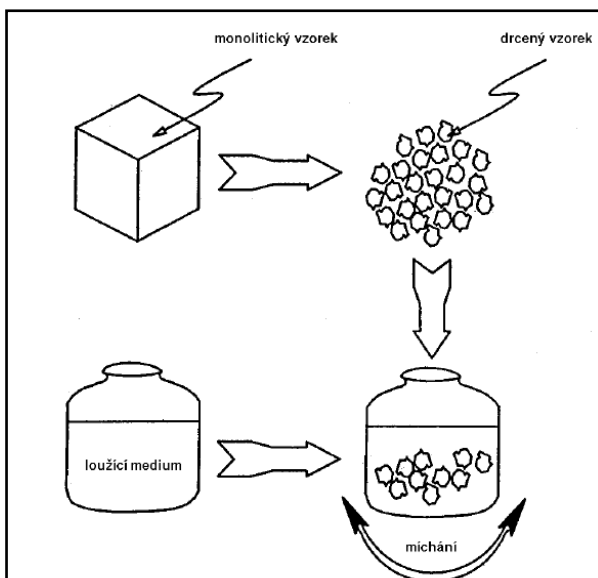
- velmi omezená schopnost predikce dlouhodobého chování nebezpečných látek ve zkoumaných materiálech,
- rozdílnost testů (v mezilaboratorním měřítku) v důsledku nejednoznačně definované zrnitosti materiálu,
- extrémní podmínky v laboratořích (vysoký poměr K/P, vysoká intenzita míchání) a neznámý redoxní stav během testu,
- loužící medium, poměr K/P a zrnitý materiál jsou při zkoušce stejné, a proto je nelze považovat za spolehlivé jako indikátory vyluhovatelnosti v místě ukládaných odpadů,

- nevypovídají nic o tom, jak jsou jednotlivé prvky v materiálu vázány (sorpčně, pevně vázaný ve struktuře apod.),
- šablonovité použití pro daný test nemusí být stejně vhodné pro všechny materiály - obrovské rozdíly v pufrací kapacitě různých materiálů z téže širší skupiny (např. elektrářenské popílký).[1]

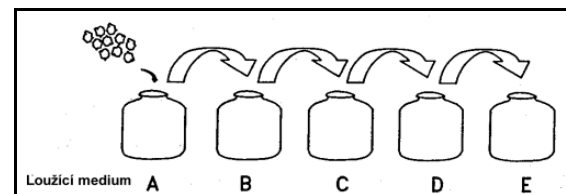
Mezi výhody statických testů vyluhovatelnosti patří jednoduchost a uspokojivá reprodukovatelnost.

Obecně rozlišujeme čtyři typy extrakčních testů:

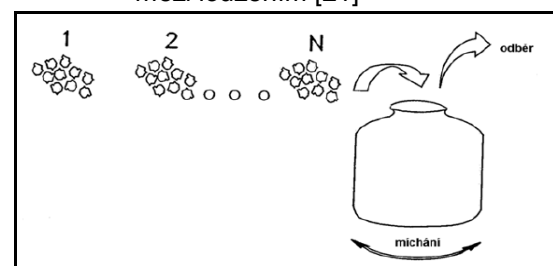
- **s nuceným pohybem loužicího média** (Obrázek č. 12) – vzorek je podrcen na jemnější zrnitostní frakci, což má za následek lepší kontakt mezi vzorkem a loužicím médiem a rychlejší dosažení rovnovážného stavu (zkrácení délky trvání testu),
- **bez pohybu loužicího média** – vhodné pro monolitické i sypké vzorky, přičemž soudržnost solidifikované směsi ovlivňuje množství kontaminantů vyluhovaných během testů,
- **sekvenční loužení** (Obrázek č. 13) - poměrné části vzorku se louží v různých médiích (série extrakčních testů s mícháním), jejichž chemická agresivita vzhledem ke vzorku se postupně zvyšuje,
- **testy zvyšování koncentrace** (Obrázek č. 14) – části vzorku se postupně louží v jednom médiu, čímž dochází ke zvyšování koncentrace rozpuštěných kontaminantů. Smyslem tohoto testu je určit maximální stupeň nasycení média rozpuštěnými látkami.[21]



Obrázek č. 12 Princip extrakčních testů s nuceným pohybem loužicího média [21]



Obrázek č. 13 Princip sekvenčního loužení s jedním vzorkem a separací výluhu mezi loužením [21]



Obrázek č. 14 Princip testu s nárůstem koncentrace [21]

Tabulka č. 11 Příklady extrakčních (statických) vyluhovacích testů

Organizace/Země	Metoda	Použití	Vyluhovací činidlo	Poměr kapalina:tuhá fáze, trvání
US EPA	EpTOX (1310)	Klasifikace odpadů na základě toxicity – 40 CFR PART 261- legislativní požadavky	0,04M CH ₃ COOH, pH=5	16:1, 24 hod
	TCLP (ASTM 3987)		pH=5	20:1 18 hod
	SPLP (1312)	simulace 100 let působení kyselých dešťů na skládkách	Syntetické kyselé srážky (60 % H ₂ SO ₄ , 40% HNO ₃), pH=4,2	20:1, 18 hod
Britská Kolumbie	SWEP		0,5 N CH ₃ COOH, pH=5	20:1, 18 hod
Kanada	ELT	Zrnité odpady	Demineralizovaná voda	4:1, 7 dní
Francie	NFX 31 - 211	zrnité, monolitické odpady	Demineralizovaná voda	10:1, 24 hod
CEN/TC 292	EN 12 457	Zrnité odpady a kaly	Demineralizovaná voda	2:1 až 10:1, 24 hod (1-2 extrakce)

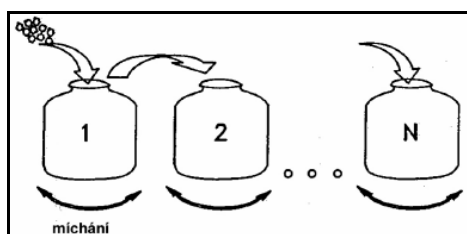
Pro optimalizaci těchto testů se doporučuje:

- přesné vymezení zrnitostního rozpětí, protože zrnitost představuje kritický faktor všech testů se zrnitým (drceným) materiálem (např. frakce mezi 0,1 a 1 mm, připravená takovým drcením, aby podsítný podíl nepředstavoval více než 25 % drceného materiálu); optimální by bylo doplnit zrnitostní křivku,
- stanovení měrného povrchu (množství látek uvolněných do loužícího média i eventuální precipitace rozpouštěných látek jsou značně závislé na velikosti povrchu v kontaktu s loužícím médiem).[1]

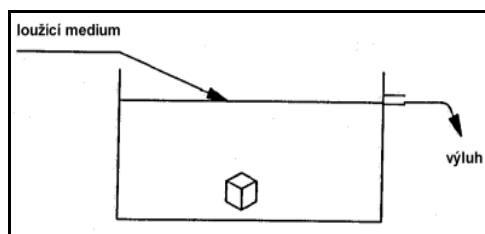
II. Dynamické testy

Dynamické testy vyluhovatelnosti zahrnují všechny testy, při kterých je loužící medium kontinuálně nebo periodicky obměňováno. Přinášejí informace o kinetice uvolňování kontaminantů v závislosti na čase působení a většinou jsou prováděny při zachování strukturní integrity vzorku, přičemž poskytují komplexnější studium mechanismů loužení. Zkouška prověření dlouhodobé stability solidifikovaného odpadu (EA NEN 7375:2004) spolu se stanovením celkového uvolnitelného množství (NEN 7371) umožňují predikovat dlouhodobé chování potenciálně nebezpečných prvků obsažených v stabilizovaném odpadu. V závislosti na způsobu kontaktu mezi vzorkem a loužícím médiem se člení na následující podkategorie:

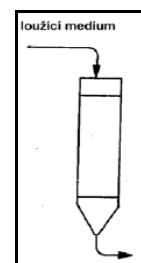
- **sériové testy** (Obrázek č. 15) – drcený nebo monolitický vzorek je po předepsanou dobu, v kontaktu s loužicím médiem ve stanoveném poměru. Výluh je poté odebrán a nahrazen médiem stejného složení,
- **testy, při kterých medium obtéká vzorek** (Obrázek č. 16) – monolitický vzorek je umístěn v loužicí nádobě, kterou protéká čerstvé loužicí medium. Poměr K/P je vyjádřen jako objem media k ploše vzorku, na kterou působí,
- **testy, při kterých medium prochází vzorkem** (Obrázek č. 17) – provádí se na porézních materiálech, které se umístí, nejčastěji do válcových nádob, tak aby vyplnily jejich prostor a medium mohlo vzorkem protékat (procházet). Uvolňování kontaminantů nastává v prostředí, kde hlavním transportním mechanismem je proudění.[21]



Obrázek č. 15 Princip sériových dynamických testů [21]



Obrázek č. 16 Cirkulace media okolo vzorku při kontinuálním obnovování media [21]



Obrázek č. 17 Pohyb média vzorkem [21]

Tabulka č. 12 Příklady metodik dynamických vyluhovacích testů

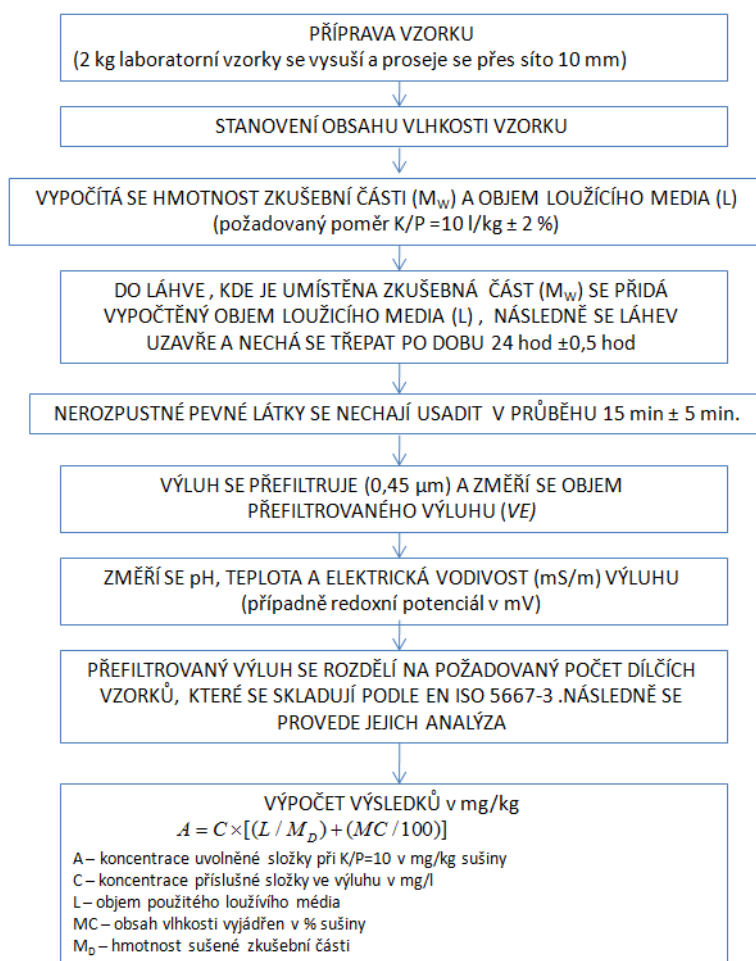
Organizace/Země	Metoda	Použití	Extrakční medium	K/P, doba
US EPA	MEP	zrnitý materiál (do 9,5 mm)	CH ₃ COOH, pH=5, následně umělý kyselý déšť, pH=3	20:1, 24 hod jedna extrakce (celkem 9 a víc)
	MWEP	zrnitý materiál (do 9,5 mm) nebo monolit	demineralizovaná voda,	10:1, 18 hod 1 extrakce (celkem 4)
Nizozemí	NEN 7341	odpady-max. vyluhovatelnost	demineralizovaná voda, pH=7	50:1, 3 hod jedna extrakce (celkem 2)
	NEN 7343	odpady-těžba surovin (<4 mm), monolit (20x5 cm)	demineralizovaná voda+HNO ₃ (pH=4)	0,1:1 až 10:1, 21 dní (7 extrakcí s různým množstvím materiálu při různém poměru)
	NEN 7375	monolity a stabilizované odpady	demineralizovaná voda	5:1, 6 hod až 64 dní (8 extrakcí)
	NEN 7349	vyluhovatelnost-dlouhodobé hledisko, zrnitý od-	demineralizovaná voda +HNO ₃ (pH 4)	20:1, 23 hod jedna extrakce (celkem 5)

		pad (<4mm)		
Švýcarsko	TVA	Zrnité odpady a monolity	demineralizovaná voda pH=5-6, CO ₂	10:1, 24 hod jedna extrakce (celkem 2)
Švédsko	ENA	Hlušiny z důlní činnosti - simulace kvality pórové vody	demineralizovaná voda, pH upraveno pomocí H ₂ SO ₄	4:1, 24 hod jedna extrakce (celkem 4)
UK	WRU	zrnitý odpad (<10 mm), skládky TKO	demineralizovaná voda +CH ₃ COOH, pH=5	1:10, 2-8 hod jedna extrakce (celkem 5)
Německo	DIN 384 14-S4	kaly, sedimenty, stabilizované odpady	demineralizovaná voda	10:1, 24 hod 1 extrakce (celkem 2)

5.2.1.2. Zkoušení vyluhovatelnosti odpadů v ČR a v SR

Českou a slovenskou legislativou je předepsána norma EN 12457-4 (838005) - *Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 4*: Přehledný postup této zkoušky je zobrazen na Obrázek č. 18. Jednostupňová vsádková zkouška při poměru K/P 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním). Výsledky se vyjádří jako množství vyluhované složky, přepočítané na celkovou hmotnost vzorku v mg/kg sušiny. Koncentrace prvků ve vyluzích je většinou stanovena pomocí metody hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).[22]

Rozpuštěný organický uhlík (DOC) je sumární parametr pro všechny organické sloučeniny v roztoku, např. cukry, uhlovodíky, organické kyseliny, aminokyseliny, ligninové, huminové a fulvo-kyseliny (nebo huminové sloučeniny). Ukázalo se, že přítomnost DOC může zvětšit zdánlivou rozpustnost DDT, PCB a PAH a může snížit jejich sorpci a biokoncentraci vodními bezobratlými a rybami. Výsledky ale silně závisí na struktuře a složení molekul DOC.[23]



Obrázek č. 18 Diagram postupu zkoušky vyluhovatelnosti podle EN 12 457-4

Kriteria pro zařazení odpadů do tříd vyluhovatelnosti v české legislativě

Příloha č. 2 k Vyhlášce 294/2005 Sb. (Vyluhovatelnost odpadů a třídy vyluhovatelnosti) definuje nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů – koncentrace škodlivin ve vodném výluhu odpadu (v mg/l) pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti, které jsou uvedeny v Tabulka č. 13.

Tabulka č. 13 Nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti [24]

ukazatel	Třídy vyluhovatelnosti			
	I mg/l	IIa mg/l	IIb mg/l	III mg/l
DOC (rozpuštěný organický uhlík)	50	80	80	100
Fenolový index	0,1			
Chloridy	80	1500	1500	2500
Fluoridy	1	30	15	50
sírany	100	3000	2000	5000
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	0,005	7	1	7
Cu	0,2	10	5	10
Hg	0,001	0,2	0,002	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	

¹⁾Pokud je stanovena hodnota ukazatele RL (rozpuštěné látky), není nutné stanovit hodnoty koncentrací síranů a chloridů a naopak.

Kriteria pro zařazení odpadů do tříd vyluhovatelnosti v slovenské legislativě

Vyhláška MŽP Slovenské republiky č. 263/2010, kterou se mění a doplňuje vyhláška MŽP č. 283/2001 Z. z. O vykonání některých ustanovení zákona o odpadech ve znění pozdějších předpisů stanovuje limitní hodnoty pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti a typy skládek odpadů vycházející z vodného výluhu připraveného podle STN EN 12457-4. Slovenská legislativa na rozdíl od české rozeznává pouze tři skupiny skládek odpadů (SKIO, SKNNO, SKNO) a tři třídy vyluhovatelnosti (I, II, III), přičemž limitní hodnoty jsou téměř stejné jako v české legislativě.

5.2.1.3. Některé zkoušky vyluhovatelnosti prováděné v zahraničí

V zahraničí se zkoušky vyluhovatelnosti provádějí i v jiných extrakčních médiích a ne jenom v destilované vodě jako je tomu u zkoušky prováděné v České republice a na Slovensku. Je snaha zajistit takové prostředí - extrakční fluidum v laboratorních podmínkách, které by odpovídalo reálnému uložení solidifikátu. Hlavním důvodem, proč je potřeba tolik různých zkoušek vyluhovatelnosti je zjištění mechanismu, jakým by se potenciálně nebezpečné prvky mohli uvolňovat do okolí, a proto je potřeba solidifikovaný odpad zkoušet taky pomocí dynamických zkoušek vyluhovatelnosti.

- **TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) metoda 1311**

Stanoví se sušina vzorku. Pro zjištění typu extrakční kapaliny se do kádinky naváží 5 g vzorku, přidá se 96,5 ml destilované vody, přikryje se hodinovým sklem a suspenze se míchá 5 minut na magnetické míchačce. Poté se změří pH. Je – li pH < 5, pro přípravu výluhu se použije extrakční kapalina s pH $4,93 \pm 0,05$ (5.708 ml CH₃COOH + 500 ml destilované vody + 64,3 ml (1.0 N) NaOH a zředěno do 1 l). Pokud je pH > 5, k suspenzi se přidá 3,5 ml 1 M HCl a zahřívá se na teplotu 50°C po dobu 10 minut. Po ochlazení se opět změří pH. Je – li pH < 5, pro přípravu výluhu se použije extrakční medium s pH $4,93 \pm 0,05$. Je – li pH > 5, pro přípravu se vezme extrakční kapalina s pH $2,88 \pm 0,05$ (5.708 ml CH₃COOH+destilovaná voda a doplněno do 1 l).[26]

Pro vlastní přípravu výluhu se do extrakční nádoby naváží 100 g vzorku, přidá se tolik zvolené extrakční kapaliny, aby poměr vzorku k extrakční kapalině byl **1:20**. Nádoba se umístí do třepacího zařízení typu hlava-pata a ponechá se třepat rychlostí 40 otáček za minutu po dobu 18 ± 2 hodin. Pak se vzorky filtrují přes Gelmanův skleněný filtr (0,7 μm) za použití tlakového zařízení. Pokud se pevná fáze obtížně usazuje je vhodné před filtrací vzorek odstředit (20 minut při 12000 ot. /min.). Zaznamená se pH výluhu a odebere se z něho 250 ml, které okyselíme 25% HNO_3 až do $\text{pH} < 2$ a uložíme při teplotě 4 °C až dokud nebude uskutečněná analýza těžkých kovů.[26]

- **NEN 7375**

Tato zkouška se provádí na vzorcích o nejmenším rozměru alespoň 4 cm. Materiály na bázi cementu se zkouší až po 28 dnech zrání. Těleso se umístí do nádoby naplněné demineralizovanou vodou o vodivosti max. 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Těleso musí voda obklopotvat ze všech stran (v nádobě je buď zavěšeno na silonové niti, nebo postaveno na plastové podnožce) tak, aby vzdálenost mezi povrchem tělesa a stěnou nádoby byla alespoň 2 cm. Objem nádoby se volí tak, aby byl 2 – 5 x větší než objem tělesa. První výluh se slijí po 6 hodinách a do nádoby se dá čerstvá demineralizovaná voda; další výměny výluhu za demineralizovanou vodu probíhají po 1, 2.25, 4, 9, 16, 36 a 64 dnech. Zfiltrované výluhy se analyzují běžnými metodami (AAS, ICP-OES, ICP-MS); současně se měří jejich vodivost a pH. Z naměřených koncentrací potenciálně nebezpečných složek v jednotlivých výluzích se vypočítá mj. kumulativní vyluhované množství, kumulativní vyluhované množství na jednotku kontaktní plochy, a také se určuje charakter loužicího mechanismu. Ten vyplyne z průběhu křivky hodnot kumulativního vyluhovaného množství.[1]

Tabulka č. 15 definuje maximální koncentrace kontaminantů ve výluhu po zkoušce EA NEN 7375 stanovené UK EPA, při které se používá jako extrakční činidlo nejenom demineralizovaná voda, ale i směs H_2SO_4 a HNO_3 pro simulaci kyselých dešťů.

- **DIN 384 14-S4**

1 litr demineralizované vody se přidá do 2 litrové skleněné láhve, kde je umístěno 100 g vysušeného vzorku. Láhev je vložena do rotátoru, kde se otáčí rychlostí 40 otáček za minutu po dobu 24 hod. Celý objem láhve se odstředí na odstředivce při rychlosti 4000 otáček za minutu po dobu 20 minut. Pevný zbytek se následně vrátí zpět do nepromyté skleněné láhve a proces se znovu opakuje, při stejných otáčkách. Extrakce po 24 hod. je stejná jakou u předešlého. Oba výluhy jsou nakonec smíchány, roztok se okyselí 25% HNO_3 a ponechá se při teplotě 4 °C až do další analýzy (nejčastěji ICP-MS).[27]

Kritéria pro zařídění odpadu na skládku NO dle výsledků zkoušky TCLP 1311 zakotvené v článku 40 CFR (Code of federal regulations) §261.24 US EPA

Tabulka č. 14 Kritéria pro hodnocení odpadu dle US EPA [28]

označení nebezpečného odpadu podle US EPA	parametr	limitní hodnota [mg/l]
D004	As	5,0
D005	Ba	100,0
D018	Benzen	0,5
D006	Cd	1,0
D007	Cr	5,0
D008	Pb	5,0
D009	Cu	0,2
D036	Nitrobenzen	2,0
D010	Se	1,0
D039	Tetrachlorethylene	0,5
D043	Vynilchlorid	0,2

Kritéria pro hodnocení odpadů z hlediska nebezpečnosti vycházející ze zkoušky EA NEN 7375 stanovené ve Velké Británii agenturou UK EPA

Tabulka č. 15 definuje maximální koncentrace kontaminantů ve výluhu po zkoušce EA NEN 7375 stanovené UK EPA.

Tabulka č. 15 Kriteria pro přijetí monolitických odpadů na skládky inertního a nebezpečného odpadu [29]

	S-IO	S-NO
Parametr	kumulativní hodnoty [mg·m ⁻²]	
As	1,3	20
Ba	45	150
Cd	0,2	1,0
Cr total	5	25
Cu	45	60
Hg	0,1	0,4
Mo	7	20
Ni	6	15
Pb	6	20
Sb	0,3	2,5
Se	0,4	5
Zn	30	100
Cl ⁻	10,000	20,000
F ⁻	60	200
SO ₄ ²⁻	10,000	20,000

5.2.1.4. Srovnání a zhodnocení zkoušek vyluhovatelnosti

Za nejdůležitější přínos zkoušky podle EA NEN 7375 lze považovat určení mechanismu vyluhování na základě analýzy výluhů. Může se jednat o rozpouštění, erozi a nejčastěji difuzi, nebo se jedná o kombinaci těchto tří procesů. Definování řídicího procesu vyluhování

vaní je důležité zejména pro určení dlouhodobého vyluhovacího chování potenciálně nebezpečných látek. Zkouška prověření dlouhodobé stability solidifikovaného odpadu (EA NEN 7375) spolu se stanovením celkového uvolnitelného množství (NEN 7371) umožňují predikovat dlouhodobé chování PNP (potenciálně nebezpečných prvků) obsažených v stabilizovaném odpadu.[1]

Za nejdůležitější efekt úpravy odpadů vedoucí ke snížení vyluhovatelnosti by vedle zmenšení specifického povrchu měla být především považována účinná chemická stabilizace kontaminantů, které jsou v odpadech přítomny.[7]

Z hlediska vytipování problematických anorganických kontaminantů v odpadech uvažovaných jako složka stavebního materiálu, se jeví jako málo vhodné stanovení vyluhování odpadu destilovanou vodou, která má malou pufrací schopnost, v důsledku čehož již po několika minutách extrakce vzroste pH extraktu na hodnotu 8. Vhodnější je použití vody okyselené na pH 5, což odpovídá kyselosti tzv. kyselého deště. Pro určení vhodné technologie zpracování nějakého průmyslového odpadu do stavební hmoty však nepostačuje pouhé určení vyluhovatelnosti pomocí statického jednorázového testu. Ten totiž nevypovídá prakticky nic o speciaci jednotlivých PNP, jinak řečeno o formě jejich vazby v odpadu. Tu lze odvodit z výsledku takzvaných postupných testů, které do systému řešení problematiky PNP v odpadních materiálech přinesla geochemie. Programy na geochemické modelování umožňují na základě výsledků těchto testů výpočet speciace prvků. Význam tohoto výpočtu spočívá v tom, že na základě řešení chemických rovnovah můžeme získat představu o tom, které minerály (sloučeniny) se budou za daných podmínek rozpouštět, a které naopak budou precipitovat.[1]

5.2.2. Legislativní postupy hodnocení odpadů z hlediska přijetí na SO

Vyhláška č.294/2005 Sb. stanovuje přípustné hodnoty pro zařazení odpadů do skupin skládek odpadů i na základě stanovení TOC a ZŽ. Právě tato stanovení byla vybrána kvůli jejich důležitosti z pohledu hodnocení vlastností solidifikátů. Tyto údaje jsou uvedeny v Tabulka č. 16.

I. TOC (Celkový organický uhlík)

Podle *vyhlášky 294/2005 Sb.* se stanovuje TOC (Celkový organický uhlík) v mg/l, což je ukazatel pro jednotlivé skupiny skládek odpadu, včetně NO. Stanovuje se podle ČSN EN 13137 (838021) - *Charakterizace odpadů - Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) v odpadech, kalcích a sedimentech*. Na základě uvolněného CO₂ ze stanovení TIC a TC, ze kterých se následně vypočítá TOC. Obvykle se stanovuje v nevysušeném vzorku, avšak výsledek se vždy udává v gramech uhlíku na 1 kg sušiny (g/kg).

II. ZŽ (Ztráta žiháním)

Stanovuje se podle normy ČSN EN 151 69 (838026) - *Charakterizace odpadů - Stanovení ztráty žiháním v odpadech, kalech a sedimentech*. U vzorků obsahujících významné množství těkavých složek se ZŽ provádí přímo na nevysušeném vzorku. Z výsledku této zkoušky jsme schopni zjistit zbytek po žihání v hm. % sušiny solidifikátu.

Tabulka č. 16 Nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů pro jednotlivé typy skládek odpadů podle Vyhlášky č.294/2005 Sb.[24]

ukazatel	Skupiny skládek odpadu			
	S-IO	S-OO1	S-OO3	S-NO
	mg/kg sušiny	% obsahu v sušině		% obsahu v sušině
TOC (Celkový organický uhlík)	30 000 (3%) ¹⁾	≤5%		≤6%
ZŽ (Ztráta žiháním)	-	-	-	<10% (sušiny) ³⁾

¹⁾ V případě zeminy může být nejvýše přípustná hodnota ukazatele TOC 3 % překročena za předpokladu, že je hodnota DOC ≤ 50 mg/l

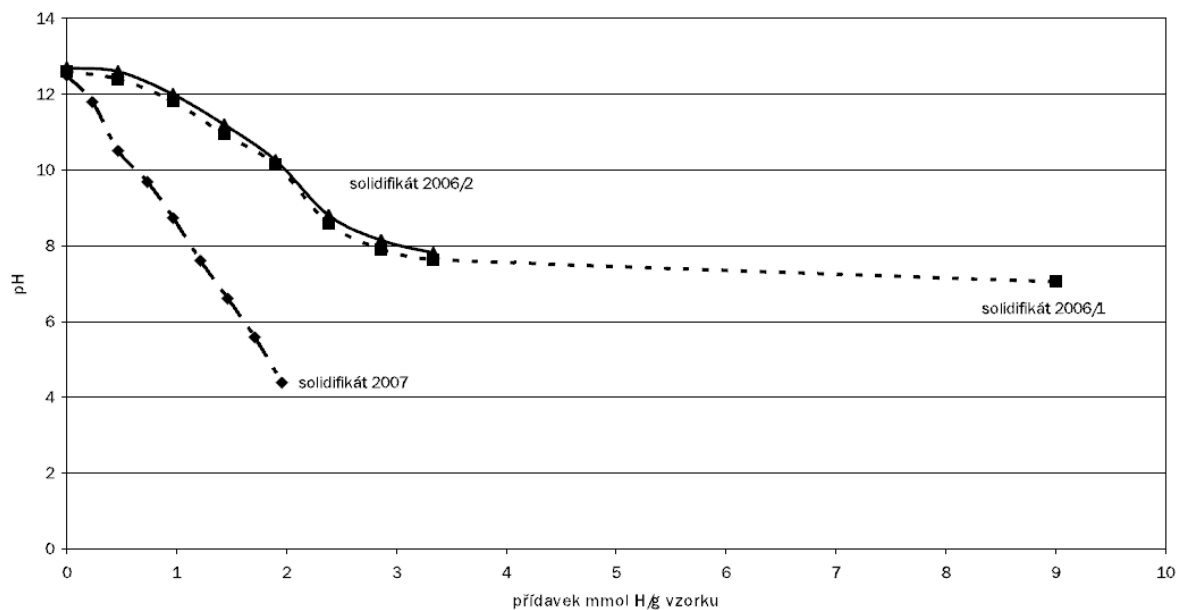
³⁾ Na skládce typu S-NO nesmějí být přijímány odpady, které vykazují ztrátu žiháním vyšší než 10 % sušiny nebo ukazatel TOC v sušině vyšší než 6% (stejně jako v směrnici 2003/33/EC)

III. Kyselinová a zásaditá neutralizační kapacita (ANC)

Podle Vyhlášky č. 294/2005, příloha č. 3 je potřeba při každé přejímce odpadu na skládku posoudit, zda chemické látky a přípravky obsažené v přejímaném odpadu nebudou ve stavu a množství, v jakých jsou přítomny v tomto odpadu, reagovat s odpady umístěnými v aktivní vrstvě skládky za vzniku nežádoucích projevů, včetně vyhodnocení *neutralizační kapacity*. [25]

Postup stanovení ANC je založen na technickém dokumentu *CEN/TS 15364:2006 (Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Acid and base neutralization capacity test)*. Principem zkoušky je stanovení pH vodného výluhu při různých přídavcích kyseliny dusičné nebo hydroxidu sodného a následném stanovení pH, které ukazuje schopnost vzorku reagovat s kyselinou, resp. hydroxidem; grafickým výstupem zkoušky je křivka. Test se skládá ze souběžných výluhů materiálu při K/P = 10 (l/kg) po dobu 48 hodin v sérii předvolby hodnoty pH. Součástí stanovení je i stanovení pH neupravovaného výluhu (bez přidání jiných chemických látek), tj. postupem podle ČSN EN 12457-4. [32] Naměřené hodnoty pH, včetně hodnoty pH stanoveného bez přídavku kyseliny nebo zásady, jsou zpracovány tabelárně a graficky, kdy je sledována závislost pH na přidaném množství H⁺. Po vyčerpání pufrční kapacity uloženého odpadu může docházet k nadlimitnímu vyluhování škodlivých látek, např. těžkých kovů, kdy jejich rozpuštěný podíl ve vyluhovací kapalině vždy závisí na pH. Pak může dojít k situaci, že odpad uložený

na skládku, který původně splňoval všechny předepsané limity, již nevyhovuje. Hodnota neutralizační kapacity a průběh její křivky závisí na povaze matrice a původu odpadu. Na Obrázek č. 19 jsou soustředěny tři křivky solidifikátů. U dvou vzorků bylo provedeno stanovení ANC v roce 2006 a u shodného vzorku, který byl skladován v laboratoři, v roce 2007, přičemž všechny tři byly připraveny ve stejné době. Jak je patrné z Obrázek č. 19, solidifikát s cementovým pojivem v průběhu skladování ztrácí svoji pufrací kapacitu. ANC není dlouhodobě konstantní a dochází k jejím změnám v čase, především působením vnějších povětrnostních vlivů, popř. stárnutím materiálu. Je proto důležité uvažovat kyselinovou neutralizační kapacitu i v časovém rozměru.[32]



Obrázek č. 19 ANC solidifikátů na bázi cementu [32]

5.2.3. Jiné postupy hodnocení - Mikrostruktura

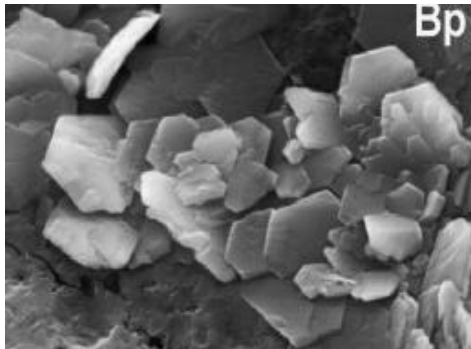
Mezi postupy, které nejsou zahrnuty v legislativě, ale značně pomáhají při hodnocení trvanlivosti solidifikátů řadíme: SEM (Skenovací elektronová mikroskopie), XRD (Rentgenová difrakční analýza), XRF (Rentgenová fluorescenční spektrometrie), TEM (Transmisní elektronová mikroskopie), TGA (Termogravimetrická analýza), DTA (Diferenční termická analýza), EDS (Energodisperzní spektrometrie), ICP-MS (Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem).

Nejběžnější metody pro stanovení mikrostruktury:

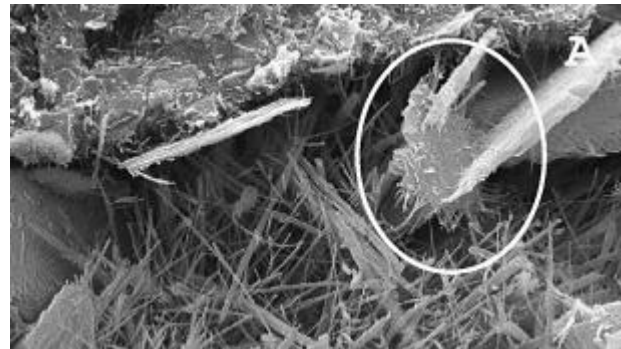
I. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie lze zjistit jaké fáze (krystalické, amorfní) se nachází v solidifikátu a jakým způsobem se mění jejich struktura v různých časových intervalech průběhu hydratace. Po dlouhodobém uložení v určitém prostředí je možné stanovit změny ve struktuře solidifikátu a zjistit jestli nedochází ke tvorbě nestabilních fází.

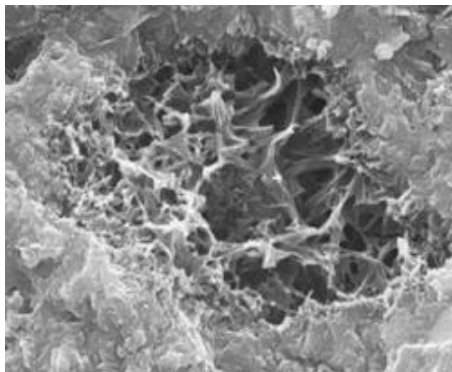
Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) má za úkol udržet dostatečně vysokou hodnotu pH, aby nemohlo dojít k uvolnění kontaminantů z cementové matrice a ettringit ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$) má schopnost imobilizovat většinu kontaminantů obsahujících těžké kovy. Obrázek č. 20, Obrázek č. 21 a Obrázek č. 22 zobrazují mikrostrukturu hlavních součástí solidifikátu připraveného smícháním OPC 52,5 R, organického jílu, superplastifikačních přísad, vody a karcinogenního organického odpadu – 2chloroanilinu (2-CA). Všechny obrázky jsou výstupem SEM a zobrazují hlavní součásti hydratované cementové matrice.



Obrázek č. 20 Destičkovitý portlandit cházející se v cementové matrici solidifikátu [30]



Obrázek č. 21 Ettringit vznikající na místě portlanditu v cementové matrici solidifikátu [30]



Obrázek č. 22 Mikrostruktura C-S-H gelů v solidifikátu [30]

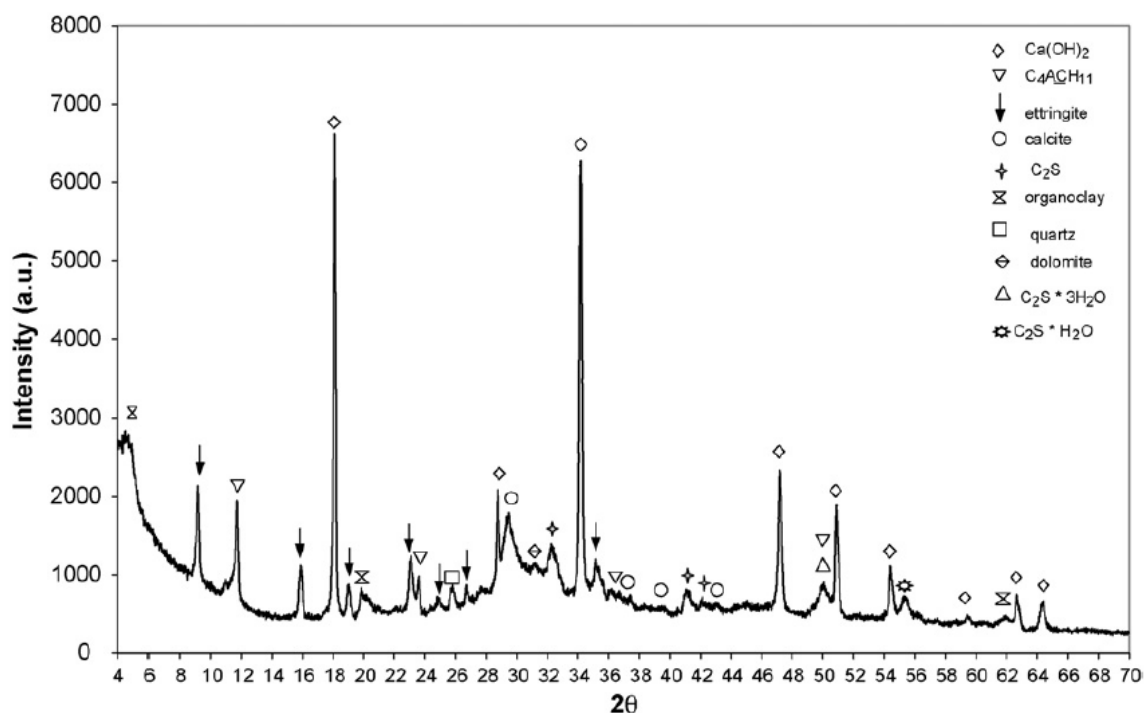


Obrázek č. 23 Částice těžkého kovu enkapsulovaná v cementové matrici ettringitem [5]

Obrázek č. 23 zobrazuje částici polutantu pokrytou vytvářejícím se krystalickým ettringitem, který má schopnost imobilizovat kontaminanty ve své chemické struktuře.

II. Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Pomocí XRD lze určit krystalickou strukturu solidifikátů, přičemž lze sledovat, jaké typy krystalických fází vznikají a zanikají v průběhu hydratace a tvrdnutí solidifikátu. XRD by se měla provádět na vzorcích odebraných v různých časových intervalech od provedené S/S pro stanovení struktury solidifikátů v mikroskopickém měřítku.



Obrázek č. 24 Difraktogram solidifikátu, ve kterém byl imobilizován organický kontaminant (2chloroanilin (2-CA)) do cementové matrice [30]

5.2.4. Legislativní požadavky pro odpady využívané na povrchu terénu

Vyhláška č. 294/2005 Sb., Příloha č. 10 stanovuje požadavky na obsah škodlivin v odpadech využívaných na povrchu terénu. Aby se mohl solidifikát využít na povrchu terénu je nejprve potřeba aby splňoval nejvýše přípustné koncentrace škodlivin v sušině odpadů (obsah těžkých kovů a některých skupin uhlovodíků) a požadavky na výsledky ekotoxikologických testů. Koncentrace škodlivin v sušině se stanovuje většinou pomocí spektrometrických metod.

5.2.4.1. Ekotoxikologické testy

Ekotoxikologie se zabývá studiem toxického působení látek lidského i přírodního původu na živé organismy, jejich populace a společenstva. Kromě sledování účinků látek je předmětem zájmu ekotoxikologie i jejich pohyb v životním prostředí. Pro hodnocení ekotoxikologických vlastností látek jsou používány biologické testy toxicity. Jejich význam spočívá v postihu souhrnu účinků všech přítomných látek a sloučenin v testovaném roztohu na testovací materiál, kterým může být organismus, kultura, tkáň nebo buňka. Testy toxicity slouží k rychlému a dostatečnému zjištění a zhodnocení chemických látek, přípravků i odpadů, na jejichž základě lze případně odhadnout negativní účinek těchto látek. Stabilita solidifikátů se dá posuzovat i na základě těchto testů, protože z výsledků lze zjistit, jestli se uvolňují život ohrožující nebezpečné látky do prostředí. Solidifikáty by

proto měli být zkoušeny pomocí ekotoxikologických testů v různém stáří, aby byla prokázána jejich nezávadnost na živé organizmy a zaručení dlouhodobé trvanlivosti.

Rozdělení ekotoxikologických testů:

Nejpoužívanější rozdělení ekotoxikologických testů je dle doby expozice:

a) **testy akutní toxicity:** jsou zaměřeny na toxické účinky látek, které se projevují v krátké době po jednorázovém podání látky, přičemž je účinkům látky vystaven testovací organismus přímo. Nejčastěji se stanovuje úmrtnost organismů měřená jako:

- LD50 – letální dávka, při které uhynie 50 % testovacích organismů,
- LC50 – letální koncentrace, při které uhynie 50 % testovacích organismů,
- **EC50** – efektivní koncentrace, která vyvolá 50% úhyn nebo imobilizaci testovacích organismů,
- **IC50** – inhibiční koncentrace, která způsobí 50% snížení růstu nebo růstové rychlosti ve srovnání s kontrolním vzorkem.

Doba trvání akutních testů toxicity se pohybuje v rozmezí 24 až 72 hodin.

b) **testy subakutní (subchronické) toxicity:** testovací organismy jsou vystaveny působení látky opakovaně, většinou jednou denně po dobu 28 - 90 dnů. Dávka testované látky je však nižší než v případě akutních testů. Tyto testy slouží k určení biologického účinku dané látky, k zjištění kumulativního účinku a možných patogenních změn organismů, přičemž lze získat i hodnoty:

- NOAEL (No Observed Adverse Effect level) - dávka, při které ještě nebyl pozorován škodlivý účinek,
- LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect level) - nejnižší dávka, při které byl pozorován škodlivý účinek.

c) **testy chronické toxicity:** využívají se k dlouhodobému testování účinků látek na organizmy, zpravidla déle než 90 dní. Vliv toxické látky se projevuje především na dalších vývojových stádiích testovacích organismů, přičemž je velmi častý výskyt dědičných vad, které ovlivňují reprodukci testovacích organismů. Tyto změny jsou ověřovány patologickým a histologickým vyšetřením jak uhynulých organismů, tak i organismů, které testování přežily. Výsledky testů slouží k určení hodnot NOAEL a LOAEL.[31]

I. Hodnocení ekotoxicity z pohledu české a slovenské legislativy

Ekotoxicita se v ČR a v SR zkouší pouze pomocí testů akutní toxicity, které zahrnují 4 zkoušky na 4 různých živých organizmech s vodnými výluhy odpadů.

Jako nebezpečný se hodnotí odpad, jehož vodný výluh vykazuje ve zkouškách akutní toxicity uvedených v bodě 7 přílohy č. 3 Vyhlášky č. 376/2001 Sb. alespoň pro jeden z testovacích organismů uvedených v Tabulka č. 17 při určené době působení testovaného odpadu na testovací organismus tyto hodnoty: LC(EC, IC)50 \leq 10 ml/l,

kde:

LC50 je koncentrace, která způsobí úhyn 50 % testovacích ryb ve zvoleném časovém úseku,

EC50 je koncentrace, která způsobí úhyn nebo imobilizaci 50 % testovacích organismů *Daphnia magna*,

IC50 je koncentrace, která způsobí 50% inhibici růstu nebo růstové rychlosti řasové kultury nebo 50% inhibici růstu kořene *Sinapis alba* ve srovnání s kontrolou ve zvoleném časovém úseku.[33]

Hodnocením ekotoxikologických vlastností se zabývá i Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 294/2005 Sb. O podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu. Tato vyhláška stanovuje v příloze č. 10, tabulce 10.2 ekotoxikologické limitní požadavky, přičemž organismy i doba působení, na kterých jsou prováděna ekotoxikologická stanovení, jsou shodná s Vyhláškou č. 376/2001 Sb.

Tabulka č. 17 Požadavky na výsledky ekotoxikologických testů [33]

Testovaný organismus	Doba působení [hodina]	I.	II.
Poecilia reticulata, nebo <i>Brachydanio rerio</i>	96	ryby nesmí vykazovat v ověřovacím testu výrazné změny chování ve srovnání s kontrolními vzorky a nesmí uhynout ani jedna ryba	ryby nesmí vykazovat v ověřovacím testu výrazné změny chování ve srovnání s kontrolními vzorky a nesmí uhynout ani jedna ryba
<i>Daphnia magna</i> Straus	48	procento imobilizace perlooček nesmí v ověřovacím testu přesáhnout 30 % ve srovnání s kontrolními vzorky	procento imobilizace perlooček nesmí v ověřovacím testu přesáhnout 30 % ve srovnání s kontrolními vzorky
<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Selenastrum capricornutum</i>) nebo <i>Scenedesmus subspicatus</i>	72	neprokáže se v ověřovacím testu inhibice růstu řasy větší než 30 % ve srovnání s kontrolními vzorky	neprokáže se v ověřovacím testu inhibice nebo stimulace růstu řasy větší než 30 % ve srovnání s kontrolními vzorky
semena <i>Sinapis alba</i>	72	neprokáže se v ověřovacím testu inhibice růstu kořene semene větší než 30 % ve srovnání s kontrolními vzorky	neprokáže se v ověřovacím testu inhibice nebo stimulace růstu kořene semene větší než 30 % ve srovnání s kontrolními vzorky

II. Hodnocení ekotoxicity v zahraničí

Existuje celá řada ekotoxikologických testů, které jsou standardizovány nejen dle postupů ISO, ale i podle postupů OECD či US EPA. Ekotoxikologické i toxikologické testování je také součástí Nařízení č. 1907/2006/ES REACH. Jelikož produkce vedlejších energetických produktů z většiny energetických zařízení je větší než 1 000 t/rok, vztahují se na certifikované vedlejší energetické produkty přílohy č. VII, VIII, IX a X Nařízení č. 1907/2006/ES REACH.[31]

Kontaktní testy

Kontaktní testy se realizují s pevným vzorkem, který se obvykle podrtí a pak se smíchá s určitým množstvím zeminy. Nejčastějšími bioindikátory pro kontaktní testy jsou žížaly, roupice, půdní mikroorganismy a semena rostlin. Expozice se u těchto testů toxicity pohybuje v řádu 4-6 týdnů, naproti tomu testy akutní toxicity jsou testy krátkodobé, maximální doba působení je 96 hodin (test na rybách). V akutních testech není možné zachytit toxicitu látek s pozvolným působením, nebo uvolňováním a látky, které jsou nerozpustné ve vodě nebo sorbované na pevné části (PCB, PAU, atd) tedy látky, které se v odpadech běžně vyskytují.[36]

Alternativní testy toxicity

Velkou výhodou alternativních testů toxicity je jejich miniaturizace, zkrácení doby inkubace a zlevnění testování. Mezi nejvýznamnější patří mikrobiotesty, u nichž testování probíhá ve zkumavkách nebo v kyvetách, přičemž se doba vlastního testování zkracuje na 24 hodin, popř. 48 hodin. Konečným výstupem testu je určení mortality, popř. imobilizace organismů, změna absorbance, fluorescence nebo luminiscence. Testovacími organismy v mikrobiotestech jsou např. bakterie, prvoci, řasy, bezobratlí i zástupci ryb, přičemž se tyto organismy dlouhodobě uchovávají v klidových stádiích (bezobratlí), lyofilizovaném stavu (bakterie) nebo v imobilizované formě (řasy) a podle potřeby se oživují až před vlastním testováním. Jedním z nejčastěji používaných typů mikrobiotestu jsou tzv. toxkity, které využívají klidová stadia zooplanktonu. Toxkity jsou komerčně prodávány v baleních, která obsahují kultivační nádoby k oživení testovacích organismů z klidového stadia, pipety, testovací destičky, živné médium, testovací organismy v klidovém stadiu, protokol o provedené zkoušce a návod k použití. Výhodou toxkitů je jejich nízká cena v porovnání se standardními testy, neboť odpadají náklady spojené s chovem testovacích organismů. Mezi nejvýznamnější toxkity patří Thamnotoxkit FTM, Daphtoxkit FTM, Rotokit FTM, Algaltoxkit FTM a Rapidtoxkit FTM. Metoda Thamnotoxkit FTM je popsána i v Technické normě vodního hospodářství Ministerstva zemědělství č. TNV 75 7754 – Mikrometoda stanovení akutní toxicity na korýši *Thamnocephalus platyurus*. [31]

5.2.5. Jiné postupy hodnocení trvanlivosti solidifikátů při jejich použití ve stavebnictví

Expozice odpadů upravených pomocí S/S životnímu prostředí, především ve styku se zemí, má významný vliv na jejich vlastnosti. Kombinace vlhkost/vysoušení, zmrazování/rozmrazování, karbonatace, alkalicko-křemičité reakce (AKR), sulfatace a ostatní environmentální vlivy způsobují rozsáhlou degradaci solidifikátů. Odolnost upravených odpadů proti chemickým a fyzikálním účinkům závisí především na jejich propustnosti, chemickém a mineralogickém složení, mikrostruktuře cementové malty, stejně jako na množství a druhu použitého pojiva a plniv. Povrch solidifikovaného odpadu má taky významný vliv na jeho životnost.

I. Pevnost

Důležitou zkouškou vypovídající o úspěšně provedené S/S je zkouška pevnosti v tlaku prostém. Platná legislativa v ČR (SR) nestanovuje minimální hodnotu pevnosti v tlaku, ale v případě budoucího využití solidifikátu např. při rekultivacích je nezbytné, aby pevnost solidifikátu dosahovala alespoň určitých minimálních hodnot. Přestože požadavky na pevnost solidifikátů nejsou tak podstatné, nedosažení dostatečné pevnosti je indikátorem nevyhovující mikrostruktury (z hlediska mineralogicko-chemického složení) a nedokonale hydratace z čeho může plynout zvýšená vyluhovatelnost kontaminantů.[10] Požadavky na UCS se liší v závislosti na konečném použití solidifikátů. Požadovaná hodnota UCS po 28 dnech zrání u materiálu, které mohou být uloženy na skládku je 0,35 MPa (US EPA). V Nizozemí a ve Francii tato hodnota činí 1 MPa. Odpady stabilizované cementem, které lze využít při provádění základových vrstev silnic ve Velké Británii, musí mít minimální 7denní pevnosti pro jednotlivé třídy (CBM 1-4) 4,5; 7; 10 a 15 MPa. V Nizozemí se požaduje UCS v rozmezí 3-5 MPa.[34]

Mezi kritéria pro uložení odpadu na skládku NO ve Francii patří i pevnost v tlaku (CS) a pevnost v tahu (TS), přičemž požadované hodnoty jsou:

- $CS > 1 \text{ MPa}$,
- $TS > 0,1 \text{ MPa}$. [35]

Solidifikáty mají ve všeobecnosti malé pevnosti (většinou do 1 MPa), obsahují méně cementu a víc vody na rozdíl od běžného betonu. Pevnost v tlaku materiálů obsahujících jako pojivo cement závisí všeobecně především na množství, velikosti a struktuře pórů. Výsledná pevnost proto závisí hlavně na složkách, které způsobují pórovitou strukturu materiálu a méně na hydratačních produktech a jejich reakcí s odpadem. V počátečních fázích hydratace je důležitý vznik ettringitu, který zabezpečuje pevnost a stabilitu produktu v raném stadiu.[37]

Při smíchávání různého množství odpadu s pojivy lze zjistit účinek nebezpečných látek na pevnost a stabilitu solidifikátů a stanovit optimální poměr mezi přidaným množstvím pojiva a odpadu. Např. přidání odpadu, který obsahuje Zn, Pb, Cd v množství 1 % neovlivní nárůst pevnosti. Avšak 3% přídavek odpadu z pokovování s obsahem Zn má za následek až 99% snížení 28 denní pevnosti. Čím menší je poměr *odpadní kal / pojivo*, tím lepší jsou fyzikálně mechanické vlastnosti solidifikátů. Když je cement nahrazen popílkem (struskou) zvyšuje se potřebné množství vody a v důsledku toho se pevnosti snižují.[37]

II. Zkouška únosnosti CBR (California Bearing Ratio)

Tato zkouška určuje charakteristiku materiálu použitého při stavbě dopravní infrastruktury z hlediska zatížení. Podstata zkoušky spočívá ve stanovení síly potřebné k dosažení určitého stlačení pomocí válcového pístu. Vzhledem k omezené velikosti formy a pístu je zkouška vhodná pouze pro zrnitý materiál o maximální velikosti částic 20 mm.

The Highways Agency (2000) požaduje před prováděním zkoušky CBR pro stabilizované/solidifikované materiály, které se mají použít jako horní podkladní vrstva následující úpravy:

- odpady, u kterých byla provedena S/S pomocí vápna – zapotřebí je nejprve tři dny nechat zrát, a pak jsou zkoušeny,
- odpady, u kterých byla provedena S/S pomocí cementu se nechají vyžrát tři dny, následně se ponoří na čtyři dny do vody, aby nasákli, a až pak jsou zkoušeny.[5]

III. Pórovitost

Sloučeniny různých kovů způsobují fyzikálně-chemické změny v cementovém pórovém systému. Olovo způsobuje ztrátu pórů o velikosti 1 μm , přičemž dochází k nárůstu pórů o velikosti 0,1 μm . Přídavek chromu má za následek intenzivnější tvorbu pórů o průměru 0,01 μm . Měď nemá žádný vliv na objem a strukturu pórů. Struktura pórů vzorků solidifikátů se značně mění při procesu vyluhování - celkový objem a velikost pórů vzrůstá. Množství větších pórů (v průměru více než 6000 nm) se zvýšilo z 5 % obj. před zkouškou vyluhovatelnosti na více jak 23 % obj. po zkoušce vyluhovatelnosti. Změny v pórové struktuře nastali především v důsledku vyluhování portlanditu.[37]

IV. Mrazuvzdornost

Britská norma *BS 1924: Part 2:1990* udává, že stabilizovaný materiál, který dosahuje v čase zkoušky pevnost alespoň 2,5 MPa bude s největší pravděpodobností vykazovat dostatečnou mrazuvzdornost.

Výsledky zkoušek mrazuvzdornosti podle ASTM jsou vyjadřovány jako ztráty materiálu, změna vlhkosti a objemové změny (bobtnání a smršťování) v důsledku opakovaného zmrazování a rozmrazování vzorků. Ihned po zpracování (S/S) se vzorky zhutní do formy, při dosažení maximální objemové hmotnosti při optimální vlhkosti. Použití metody závisí na zrnitosti materiálu, který je testován a na jeho homogenitě.[5]

Pro zkoušení mrazuvzdornosti stabilizovaných/solidifikovaných materiálů mohou být aplikovány dvě normové metody:

- *ASTM D560 – 96 (Standard test for freezing and thawing compacted soil - cement mixtures)*: - Metoda A: provádí se na materiálu, o zrnitosti menší než 4,75 mm (propad na síť 4,75 mm je 100 %),
- Metoda B: určena pro zrnitý materiál, který projde sítí o velikosti 19 mm, ale musí být určitý zbytek na síť o velikosti 4,75 mm).
- *ASTM D4842 – 90 (2001) (Standard test method for determining resistance of solid wastes to freezing and thawing)*.

Pro zajištění dostatečné mrazuvzdornosti lze přidat během S/S malé množství provzdušňovací přísady, co má za následek tvorbu pórů o velikosti < 0,3 mm, ale musí být zaručena kompatibilita přísady s ostatními složkami.[5]

V. Opakované střídání vlhkého a suchého prostředí

Jako vhodné metody pro zkoušení odolnosti solidifikátů vůči střídání vlhkosti se jeví *ASTM D559-69* (Metoda A, B – stanovení zrnitosti stejně jako u *ASTM D560-96*(mrazuvzdornost)) a *ASTM D4843-88 (1999)- Standard test method for wetting and drying test of solid wastes*. Pomocí těchto zkoušek se stanovuje ztráta materiálu, změna obsahu vody a změna objemu (bobtnání/smrštění) v důsledku opakovaného nasákání a vysoušení vzorků.[5]

Zkoušení solidifikátů pomocí zkoušek střídání vlhkosti a mrazuvzdornosti lze považovat za nejdůležitější zkoušky trvanlivosti. Ve Velké Británii se pomocí těchto dvou zkoušek stanovuje účinnost jednotlivých pojiv používaných při solidifikaci. Na stejných vzorcích se pak provádí zkouška pevnosti, přičemž výsledky se srovnávají s referenčními vzorky.[5]

VI. Propustnost (Permeabilita)

S/S odpady mají obvykle vyšší propustnost a nižší objemovou hmotnost jako beton nižších pevnostních tříd. Povrch kontaminované zeminy solidifikované in-situ je nestejnoro-
dý, protože na rozdíl od betonu zde není možné zabezpečit jakoukoliv povrchovou úpravu. Propustnost se vyjadřuje jako koeficient permeability nebo hydraulická konduktivita, přičemž se stanovuje rychlost v $[m \cdot s^{-1}]$, při které je voda schopna protékat skrz propustný materiál. Tento parametr je měřítkem schopnosti materiálu propouštět tekutiny přes jeho

strukturu. Solidifikáty na bázi cementu mají určitou schopnost zadržet vodu uvnitř své struktury a tím zabránit nadměrnému vyluhování. Stanovení propustnosti je důležité hlavně po provedení in-situ solidifikaci kontaminovaných zemín, aby se vyloučilo uvolňování kontaminantů do podkladních vrstev a podzemní vody. Pomocí této metody lze také zjistit množství plynu (např. CO₂), které je solidifikát schopen absorbovat, neboli propustit přes svou strukturu.[5]

Propustnost stabilizovaného/solidifikovaného odpadu je ovlivněna především distribucí velikosti částic, poměrem K/P, mírou zhutnění, produkty hydratace, homogenitou materiálu a v případě soudržného monolitického materiálu množstvím a redistribucí trhlin.[5]

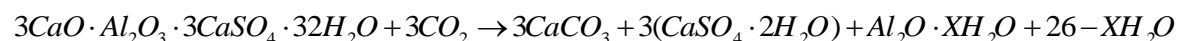
Mezi zkoušky, které lze použít pro stanovení propustnosti solidifikované kontaminované zeminy řadíme:

- *BS 1377:Part 5 1990 (Constant head method)*. Koeficient permeability se stanovuje za pomoci gradientu hydraulického tlaku v saturovaném vzorku a následného měření rychlosti proudění. Koeficient permeability je vyjádřen jako rychlost. Zkouška je vhodná pro půdy s permeabilitou mezi 10⁻² a 10⁻⁵ ms⁻¹,
- *BS 12697 : Part 6 1990*. Zkouška permeability pro konsolidované zeminy s nízkou a průměrnou propustností.

Pokud není možné dosáhnout nízkou propustnost, upravený odpad musí být chráněn vůči agresivnímu prostředí sekundárně.[5]

VII. Karbonatace

Karbonatace značně ovlivňuje fyzikálně-mechanické vlastnosti odpadů solidifikovaných pomocí cementu. Solidifikát, u kterého proběhl proces karbonatace dosahuje oproti nekarbonátovanému vyšší pevnosti. V průběhu tohoto procesu dochází především ke změně struktury CSH gelů, které hrají důležitou roli při fixaci odpadů. Při tvorbě CaCO₃ jsou spotřebovávány ionty OH⁻ a Ca²⁺, přičemž se výrazně nemění morfologie. Karbonatace zahrnuje reakce mezi AF_t, AF_m, CSH gely a CH fázemi. Karbonataci ettringitu lze popsat následující rovnicí:



Změna objemu doprovázející tuto reakci napomáhá vyplnit prostor uvnitř pórů, zpevňuje produkt a zlepšuje strukturální integritu. U stabilizovaného odpadu s obsahem těžkých kovů je větší náchylnost ke karbonataci. Inkorporace složek odpadu do karbonátové fáze zlepšuje fixaci těžkých kovů. Létavý popílek snižuje míru karbonatace. Směs vysokopecní strusky a cementu tvoří při hydrataci méně portlanditu než když se použije pouze cement, což má za následek výraznou reakci mezi CSH gely a CO₂. Absorpce CO₂ je nižší u solidifikovaného odpadu, který obsahuje různé kovy, nikoliv u odpadu, který obsahuje pouze jeden druh kovu. Stupeň karbonatace závisí taky na vlhkosti okolního prostředí.

Pro reakci s CO_2 je voda nevyhnutná, ale pokud jsou póry téměř zcela zaplněny vodou radikálně se sníží difuze CO_2 dovnitř materiálu. Pokud se materiál nachází v suchém prostředí, nedochází k reakci s CO_2 . [37]

Pro podpoření tvorby CaCO_3 se přidává do směsi určité množství $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nicméně, bylo zjištěno, že karbonatace zvyšuje pevnost, ale když probíhá pozvolně, snižuje fixaci těžkých kovů (např. Cr) a zvyšuje vyluhovatelnost SO_4^{2-} . $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zvyšuje tvorbu CaCO_3 dvojakým způsobem – poskytuje nukleační prostory pro srážení a reaguje s CO_2 za vzniku CaCO_3 . Přerušované smáčení solidifikátu zvyšuje stupeň karbonatace, protože CO_2 může snadněji difundovat do struktury pórů. Uvnitř pórů je CO_2 zkapalněn, přičemž je snižováno pH solidifikátu. Z toho důvodu se uvolňují některé kovy (např. Cd), které jsou rozpustnější při nižším pH. Naproti tomu, Pb a Zn tvoří méně rozpustné formy při nižším pH a jejich vyluhovatelnost s přerušovaným smáčením klesá.[37]

Proces karbonatace lze jednoduše urychlit. Po zamíchání odpadu s hydraulickým pojivem a vodou je vzorek vložen do karbonatační komory, kde je zvýšený obsah CO_2 . Produkty karbonatace vznikají již v průběhu 15 až 20 minut po zamíchání. Bylo zjištěno, že urychlení karbonatace má pozitivní vliv na solidifikáty s obsahem těžkých kovů jako jsou Zn, Ni a Cu, které při běžných podmínkách zrání zpomalují hydrataci cementového systému. [5]

Závěr II. ETAPY

Legislativní požadavky na upravené odpady včetně solidifikátů, se v ČR i v zahraničí zaměřují především na ochranu životního prostředí. Z tohoto důvodu se považují zkoušky vyluhovatelnosti a ekotoxicity mezi nejdůležitější a z jejich výsledků lze posoudit, jestli byly potenciálně nebezpečné látky úspěšně zafixovány do matrice pojiva použitého při S/S. V české a slovenské legislativě jsou zakotveny pouze podmínky, za jakých je možné využívat odpady na povrchu terénu, které neobsahují požadavky na mechanické vlastnosti solidifikátu. Na rozdíl od ČR se v zahraničí (USA, UK) solidifikovaný odpad dále využívá v mnohem větší míře, a proto je zapotřebí také důkladněji stanovit možné vedlejší účinky na životní prostředí. Z této skutečnosti plyne např. velká rozmanitost prováděných zkoušek vyluhovatelnosti, při kterých jsou stanoveny různé limitní hodnoty. Např. limitní hodnoty pro maximální přípustné koncentrace kontaminantů ve výluhu zahrnuté v americké legislativě (US EPA) se liší od limitů zahrnutých v legislativě UK, kde se pro stanovení kontaminantů používají jiné zkoušky vyluhovatelnosti, přičemž se udávají i v různých jednotkách. V některých zemích, hlavně v USA se využívají solidifikáty jako náhrada primárních surovin při provádění základových vrstev vozovek. Pro zabezpečení dostatečné kvality konstrukce při použití solidifikátů je nutné provádět také zkoušení fyzikálně mechanických vlastností jako je např. pevnost a ANC. Pro zabezpečení odolnosti

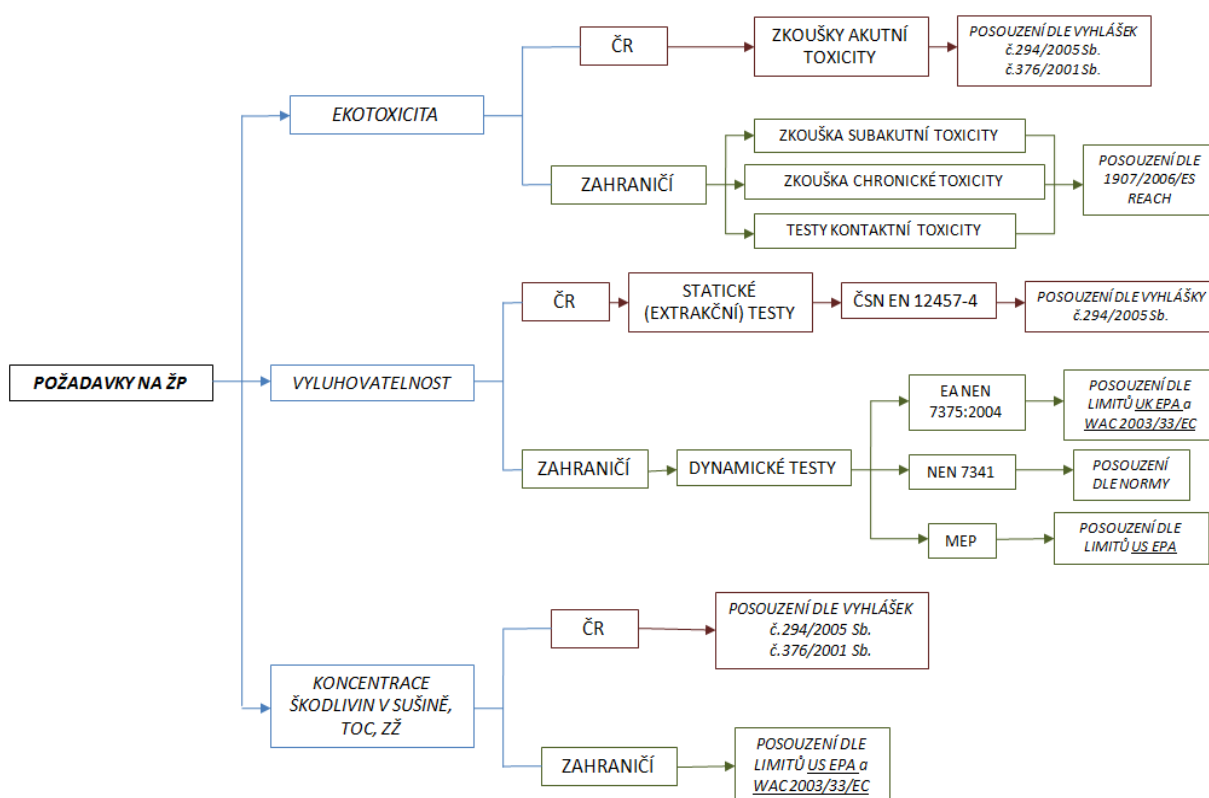
solidifikátů proti degradaci se provádějí před jejich použitím alespoň zkoušky střídaní vlhkosti a mrazuvzdornosti, pomocí kterých se dá odhadnout, jestli je daný solidifikát vhodné použít na specifické účely. Pro stanovení a posouzení dlouhodobé trvanlivosti je potřeba urychlit působení vnějších vlivů, které mají všeobecně negativní vliv na stabilitu materiálů používaných ve stavebnictví. V zahraničí jsou kladeny mnohem přísnější požadavky na ochranu ŽP než v ČR a SR, z čehož plyne snaha využívat všechny možné odpady jako náhradu primárních zdrojů surovin. Tuto myšlenku lze uplatnit např. v oboru stavebnictví, kde se každoročně využívá ohromné množství materiálů, na jejichž výrobu je potřeba vynaložit ohromné množství energie. Nicméně, pro efektivní využití odpadů se vyžaduje jejich úprava do takové podoby, aby z technologického hlediska splnili všechny požadavky pro jejich specifické použití. V mnohých vyspělých státech, především v těch kde není dostatek primárních zdrojů, si proto stanovili požadavky (zahrnuté ve své národní legislativě), kdy lze upravený odpad (především se jedná o solidifikát), použít k danému použití. Platný zákon o odpadech (185/2001 Sb.) v ČR sice upřednostňuje materiálové využívání odpadů před ostatními způsoby jeho zneškodnění, ale společnost zatím není ochotná přijet tento trend dalšího využití odpadů, a proto se ani legislativa podrobněji nevěnuje problematice prověřování vlastností těchto upravených odpadů (není vyvíjen tlak ze strany společnosti). Dalším důvodem, proč se zatím nepovažuje za důležité využívat upravených odpadů je dostatek primárních zdrojů surovin střední Evropě. V legislativě ČR a SR nejsou zahrnuty žádné mechanické a technologické požadavky na upravené odpady využitelné na povrchu terénu, ale pouze základní požadavky týkající se vlivu na ŽP. Je potřeba, proto stanovit nadnárodní závazné požadavky pro celou Evropskou unii, kterými by se museli řídit všechny členské státy, týkající se efektivního využívání odpadů a vymezení finančních prostředků pro vědu a výzkumu nezbytných k vylepšování technologie úpravy hlavně NO.

5.3. Etapa 3: Návrh nové metodiky experimentálního prověření trvanlivosti solidifikátů

Na základě zkoušek, pomocí kterých se dá zjistit vliv solidifikátů na ŽP a posoudit jejich trvanlivost při užití ve stavebnictví dle způsobů popsaných v předešlé etapě, byla navržena nová metodika hodnocení solidifikátů z hlediska jejich dalšího využití ve stavebnictví. Z pohledu dalšího využití upravených odpadů (solidifikátů) je současná česká a slovenská legislativa zcela nedostačující, protože nejsou zde zahrnuty fyzikálně-mechanické požadavky a hodnocení (způsob prověření) trvanlivosti, které je nezbytné stanovit z hlediska dalšího využití solidifikátů. Především z tohoto důvodu byla navržena nová metodika hodnocení trvanlivosti solidifikátů, která je zpracována především na základě

zkoušek prováděných v zahraničí, kde se problematice využívání solidifikátů ve stavebnictví věnují v mnohem větší míře.

Aby se mohl solidifikát dále efektivně využít, je potřeba, aby nejprve splnil požadavky na ŽP. Nejdůležitější legislativou požadované zkoušky, pomocí kterých lze prověřit dostatečnou inkorporaci kontaminantů do matrice při procese S/S zobrazuje Obrázek č. 25. Legislativní požadavky na ŽP v české legislativě jsou nedostačující, protože se zabývají pouze „odpadem“ a není specifikováno, o jakých druh odpadu se jedná. Pomocí zkoušek stanovených domácí legislativou není možné zaručit dlouhodobou stabilitu a trvanlivost solidifikátu, čili nelze zaručit, že solidifikát nebude mít negativní vliv na ŽP při jeho dalším využití. Pokud se zkoušky prováděné v ČR doplní o vhodně vybrané zkoušky, kterými jsou podrobovány solidifikáty v zahraničí, lze vytvořit optimální metodiku, pomocí které lze mnohem důkladněji a přesněji ověřit možné negativní důsledky solidifikátů na ŽP (Obrázek č. 25).



Obrázek č. 25 Diagram současného stavu zkoušení solidifikátů z hlediska legislativních požadavků na ŽP v ČR a zahraničí

Pokud odpad upravený technologií S/S splňuje požadavky na ŽP je potřeba nalézt možné využití tohoto materiálu např. v oblasti stavebnictví. Je ale potřeba stanovit požadavky, které musí daný solidifikát splňovat z hlediska trvanlivosti, aby se dal efektivně dále využít. Zkoušení dlouhodobé trvanlivosti solidifikátů se liší především v závislosti na

jejich konečném místě uložení a způsobu dalšího využití. Avšak je potřeba brát v úvahu i tyto okolnosti:

- technologie S/S, kterou byl odpad upraven,
- poměr NO/ pojiva; K/P,
- druh použitého pojiva (především při další úpravě),
- množství a druh kontaminantů v NO (mineralogicko-chemické složení NO),
- forma výsledného produktu – solidifikátu a jeho objemová hmotnost.

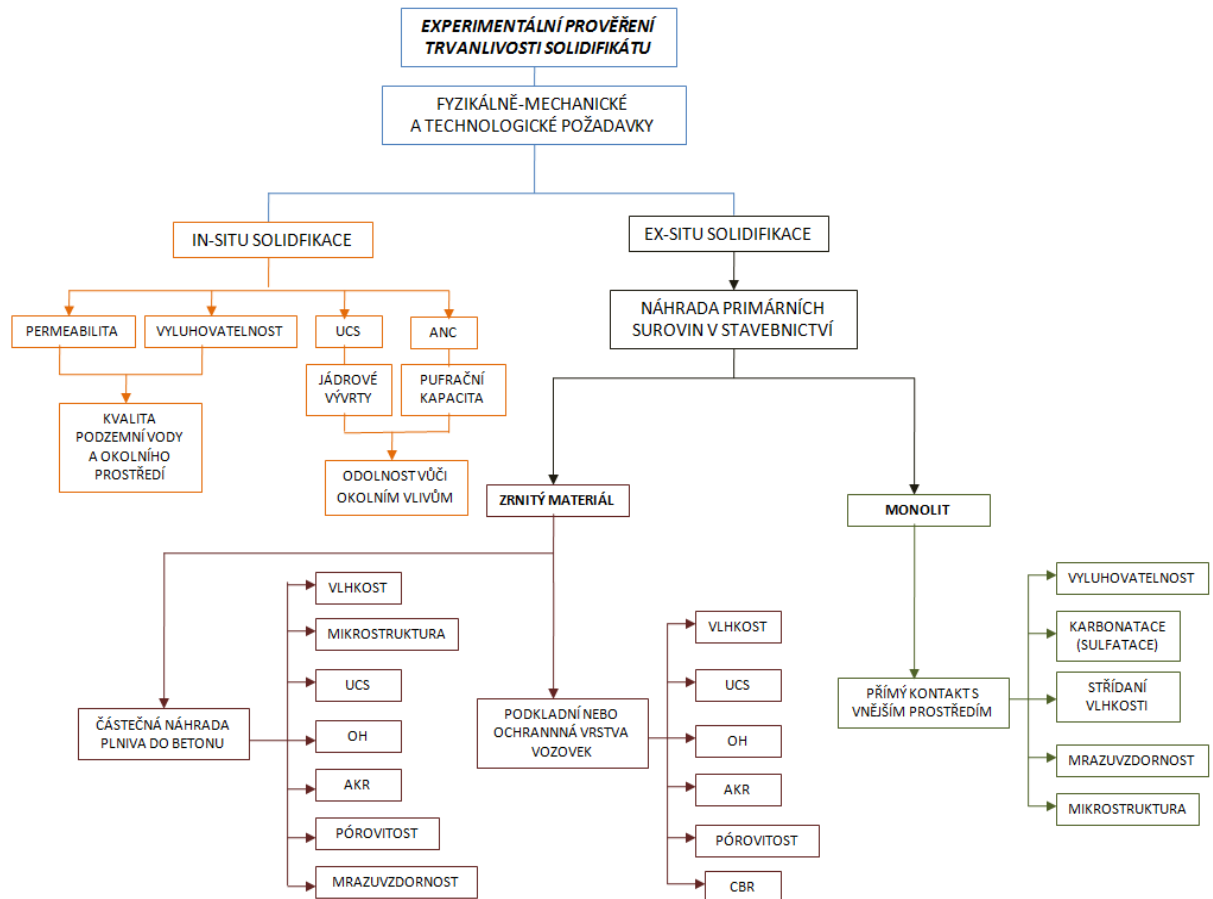
Při posuzování dlouhodobé trvanlivosti je potřeba také brát v úvahu, jestli daný solidifikát bude součástí nějakého kompozitního materiálu, kde lze uplatnit synergický efekt, nebo jeho vlastnosti budou dostačující bez dalšího zpracování. Na Obrázek č. 26 je vidět rozdělení jednotlivých zkoušek z hlediska místa provádění S/S.

In-situ S/S se provádí především za účelem sanace ekotoxikologických zátěží (starých skládek NO). Mezi nejdůležitější zkoušky, pomocí kterých lze stanovit úspěšnost provedené sanace a odhadnout dlouhodobou trvanlivost solidifikovaných „pilot“ patří především stanovení propustnosti, vyluhovatelnosti, UCS a ANC. Zkoušky propustnosti, vyluhovatelnosti a ANC stanovují schopnost solidifikovaného odpadu (kontaminované zeminy) zamezit uvolňování nebezpečných látek do okolního prostředí, především do podzemní vody. UCS se provádí na jádrových vývrtech, které by se měli provádět v různých časových intervalech od provedení in-situ solidifikace. „Piloty“ musí vykazovat dostatečnou pevnost kvůli přenesení účinků zatížení vyvolaného na jejich povrchovou vrstvu, schopnosti odolávat různým otřesům a především tlakům okolní zeminy, popřípadě vody. Nejeфективnější je provádět zkoušky vyluhovatelnosti a UCS na jádrových vývrtech po 28 dnech, 90 dnech, 1 roku, 2 let, 5 let, 10 let a 20 let pro zhodnocení dlouhodobé trvanlivosti. Jádrové vývrty je nutno posoudit i vizuálně z hlediska pórovitosti, množství a velikosti trhlin a celkového posouzení degradace v určitém čase po sanaci. Pokud je NO (kontaminovaná zemina) na skládce vytěžen a na stejném místě se provede jeho úprava technologií S/S, přičemž stabilizovaný/solidifikovaný NO je dále použit na místě předešlé skládky, musí se uplatnit zkoušky pro ex-situ S/S uvedené na Obrázek č. 26 podle formy solidifikátu.

Ex-situ S/S se provádí mimo místa uložení NO. Ex-situ S/S se provádí za účelem využití nebo uskladnění solidifikátů mimo místa uložení NO, který je potřeba upravit v solidifikační lince. Nejeфективnější využití solidifikátu v zrnité podobě je buď jako částečná náhrada plniva do betonu nižších pevnostních tříd nebo jako náhrada materiálů současně využívaných pro provádění základových a ochranných vrstev vozovek. V zahraničí se využívají solidifikáty připravené technologií sbalkování jako náhrada kameniva při výrobě betonových dlažeb. Při tomto využití se musí solidifikáty zkoušet

z hlediska dlouhodobé trvanlivosti alespoň na zkoušky uvedené na Obrázek č. 26 a zároveň nemůže v průběhu času docházet k nežádoucím chemickým reakcím mezi složkami solidifikátu (především inkorporované kontaminanty) a ostatními součástmi kompozitu. V největší míře se solidifikovaný odpad v zahraničí využívá v dopravním stavitelství při provádění základových vrstev vozovek. Zrnitý materiál se volně uloží na podkladní vrstvu (většinou ztuhlá zemina), rozhrne se a pak je ztuhněn pomocí válců. V tomto případě musí solidifikát vykazovat určitou pevnost, která je funkcí pórovitosti a OH, konstantní vlastnosti při střídání vlhkosti a stupeň ztuhnutí (CBR). Pokud se solidifikát využije jako náhrada přírodního kameniva v KSC I(II)(Kamenivo stmelené cementem) nemůže docházet k AKR (Alkalicko-křemičité reakce) mezi jednotlivými složkami.

Dalším možným řešením je využití solidifikátů v monolitické podobě. Takto připravený solidifikát je při jeho využití v stavebnictví přímo v kontaktu s vnějším prostředím, protože není zakomponován do žádného dalšího materiálu, jako tomu je např. při jeho využití jako náhrada plniva do betonu. V důsledku přímého kontaktu solidifikátu s vnějším prostředím musí být stanoveny přísnější požadavky jak na ŽP (vyšší riziko vyluhovatelnosti), tak i na fyzikálně-mechanické vlastnosti (větší namáhání). Z hlediska dlouhodobé trvanlivosti jsou nejdůležitější vlastnosti, které musí monolitický solidifikát vykazovat, mrazuvzdornost a odolnost proti střídání vlhkosti. Sledováním mikrostruktury pomocí SEM a XRD v průběhu času se dá zjistit podle vznikajících novotvarů, především v průběhu hydratace, jestli dochází ke karbonataci/sulfataci. Karbonatace má sice pozitivní účinek na fixaci některých kontaminantů a zvýšení pevnosti, ale nelze zapomínat na objemové změny, které jsou v průběhu karbonatace/sulfatace výrazné a mohou být důsledkem vzniku neočekávaných trhlin a s tím souvisejícím intenzivnějším vyluhováním kontaminantů do ŽP.



Obrázek č. 26 Metodika sledování dlouhodobé trvanlivosti různých forem solidifikátů při jejich potenciálním využití ve stavebnictví

Závěr III. ETAPY

Na základě současných zkoušek prováděných v ČR a v zahraničí byla navržena nová metodika zkoušení trvanlivosti solidifikátů. Obrázek č. 25 popisuje zkoušení solidifikátů pouze v rámci požadavků na ŽP, které jsou nejdůležitější z environmentálního hlediska a jsou zahrnuty i v české legislativě. Fyzikálně-mechanické a technologické požadavky na NO, upravené pomocí S/S popisuje Obrázek č. 26. Tyto požadavky by bylo vhodné v blízké budoucnosti zahrnout i do české legislativy, aby se dala optimálně posoudit vhodnost solidifikátů dle jeho dalšího efektivního využití. Odpad upravený pomocí S/S v zrnité podobě se využívá v zahraničí v dopravním stavitelství, především jako částečná náhrada primárních zdrojů při provádění základové a ochranné vrstvy vozovek. Solidifikovaný produkt, který splňuje pouze požadavky na ŽP je buď ukládán do povrchové vrstvy skládky, nebo do podzemních depozit bez dalšího využití, přičemž není vyloučeno jeho další využití v blízké budoucnosti.

6. ZÁVĚR

V **první etapě** byla zpracovaná rešerše o postupech hodnotících úspěšnost provedené S/S. Bylo zjištěno, že v ČR se neklade dostatečný důraz na využívání NO upraveného technologii S/S, zatímco v zahraničí bylo provedeno velké množství experimentů zabývajících se možnosti využití solidifikátů. Největší uplatnění technologie S/S jak v ČR, tak v zahraničí je in-situ sanace ekotoxikologických zátěží, protože NO uložen na neohraničených skládkách znečišťuje okolní prostředí, především podzemní vodu, čímž se neustále rozšiřuje kontaminované území. Po provedení sanace je nezbytné kontrolovat, jestli nedochází k vyluhování kontaminantů a následnému znečištění podzemních vod. K tomuto účelu slouží zkoušky vyluhovatelnosti, stanovení propustnosti a ANC. Bylo zjištěno, že mezi další důležitou charakteristiku stabilizovaného/solidifikovaného odpadu se řadí pevnost (UCS), pomocí které lze určit schopnost solidifikátu odolávat především mechanickému namáhání. Z rešerše dále vyplývá, že nejnižší vyluhovatelnosti, při nejvyšší pevnosti je dosaženo, při správném poměru CaO:SiO₂ v pojivu, které se použije pro S/S. Fluidní popílký s vhodným poměrem CaO:SiO₂ se jeví jako vhodné solidifikační činidlo a v některých případech jsou dosaženy lepší vlastnosti výsledného produktu, než je tomu u S/S na bázi cementu. Hlavní výhodou použití popílků při solidifikaci NO je využití jednoho druhu odpadu na úpravu jiného druhu odpadu, při dosažení požadovaných kritérií. Z hlediska dalšího využití solidifikátů je nutné prozkoumat také jeho mikrostrukturu, pomocí které lze zjistit důsledek přidání NO do pojiva, schopnost inkorporace kontaminantů do matrice a vznik nových fází v průběhu času.

Druhá etapa se věnuje důkladnému popisu zkoušek, pomocí kterých lze hodnotit solidifikáty jak z pohledu na vliv ŽP, tak při jejich využití v oblasti stavebnictví. Odpadová legislativa v ČR umožňuje pohlížet na produkt solidifikačního procesu ze dvou hledisek – jako na odpad, který chceme po provedené chemicko-fyzikální úpravě uložit na skládku nebo jako na odpad, který chceme využít na povrchu terénu. V prvním případě nám zákon stanovuje dle definovaných postupů zjistit koncentrace stanovených kontaminantů ve vodném výluhu solidifikátu a na základě výsledků této zkoušky je pak určen typ skládky, na kterou můžeme solidifikát uložit. V druhém případě se jedná o možnost využít solidifikát na povrchu terénu, kdy platná legislativa v ČR určuje jako směrodatné zkoušky stanovení obsahu škodlivin v sušině a ekotoxikologické testy (zkoušky akutní toxicity) prováděné na živých organizmech. V zahraničí se solidifikáty hodnotí z pohledu vlivu na ŽP jinými, přísnějšími zkouškami, protože se využívají v mnohem větší míře. Např. zkouška vyluhovatelnosti se neprovádí pouze v destilované vodě, ale i v různých kyselinách a zásadách za účelem vytvoření reálného prostředí, které bude ovlivňovat solidifikát na jeho konečném místě uložení (využití). Stanovení ekotoxicity se v zahraničí provádí

i na základě kontaktních a chronických testů toxicity, pomocí kterých lze přesněji určit nežádoucí vedlejší účinky na živé organizmy. Pokud se má solidifikát bezpečně využít v oblasti stavebnictví nestačí, aby splňoval požadavky na ŽP, ale je nutné stanovit fyzikálně-mechanické a technologické požadavky, které zaručí dostatečnou trvanlivost solidifikátu a stanoví se možná změna vlastností solidifikátu spojená s působícím faktorem času. Z tohoto pohledu je česká legislativa zcela nedostačující, protože žádné takové požadavky nejsou v ní zahrnuty. V zahraničí se problematikou využití upravených odpadů zabývají mnohem více, přičemž je snaha využívat především NO upravené cementací, a proto si stanovili limity, kdy je možné solidifikáty využívat např. při stavbě silnic. V rámci celé Evropské unie by měl být vyvíjen tlak na členské státy na větší využívání upravených odpadů, přičemž budou stanoveny limity, kdy a kde je možné upravené odpady využívat.

Nová metodika zkoušení trvanlivosti solidifikátů byla navržena v **třetí etapě**, především na základě zkoušek popsanych v druhé etapě a zjištěných poznatků o možném využití solidifikátu v oblasti stavebnictví. Dlouhodobá trvanlivost solidifikátu se nedá plně zaručit, ale pomocí některých zkoušek lze zhodnotit, jestli je solidifikát schopen odolávat podmínkám jeho uložení po delší dobu. Aby se mohl solidifikát dále využít musí nejprve splnit požadavky na ŽP, které jsou částečně zahrnuty i v české legislativě. Zkoušky v platné legislativě je potřeba rozšířit o další zkoušky, pomocí kterých lze důkladněji stanovit možné nepříznivé účinky solidifikátů na ŽP a jejich trvanlivost v různém prostředí uložení. Jedná se především o další zkoušky vyluhovatelnosti a jiné způsoby stanovení toxicity. Solidifikát splňující požadavky na ŽP se musí dále posuzovat na základě jeho dalšího použití. Ve všeobecnosti je snaha z ekonomického a environmentálního hlediska využívat jako pojiva při S/S druhotné suroviny a i z toho důvodu je potřeba podrobně prozkoumat možné vedlejší chemické reakce mezi solidifikátem a ostatními složkami betonu, především AKR. Mezi zkoušky, pomocí kterých lze nejlépe stanovit dlouhodobou trvanlivost solidifikátu použitého především v dopravním stavitelství řadíme zkoušku mrazuvzdornosti a střídání vlhkosti. Avšak nejenom mráz a vlhkost mohou negativně ovlivnit stabilitu solidifikátu, ale také kyselý déšť, změna pH, mechanické namáhání, karbonatace, sulfatace, biologická koroze atd.. Provádění všech zkoušek není většinou realizovatelné, a proto je potřeba vymezit specifické oblasti použití solidifikátů ve stavebnictví, zohlednit vlivy prostředí, ve kterém bude solidifikát použit a stanovit pro každou oblast použití limitní hodnoty, které musí být splněny, aby se mohl solidifikát v dané oblasti dále využít jako druhotná surovina. Po splnění všech výše uvedených požadavků je zapotřebí posoudit solidifikát (při dalším využití solidifikátu pro stavební účely) z hlediska zdravotní nezávadnosti, a zároveň musí být splněny technické požadavky pro stavební výrobky vyplývající z platné legislativy.

7. SEZNAMY

7.1. Seznam použité literatury

- [1] SULOVSÝ, P., *Metodika testování dlouhodobé pevnosti vazeb potenciálně nebezpečných prvků ve hmotách s obsahem průmyslových odpadních materiálů*. Výzkumný ústav stavebních hmot, a.s. v Brně. Dostupné na internetu:
<http://www.vustah.cz/wpcontent/uploads/vysledky_vezpom/2007/2007_Sulovsky.pdf>
[15.5.2013]
- [2] KUKLETOVÁ, I., VÍTÁMVÁS, M., *Sledování vlastností odpadních materiálů za účelem zpracování do stavebních hmot*, Výzkumný ústav stavebních hmot, a.s. v Brně., str.1, Dostupné na internetu:<http://www.arasm.cz/dok/sbor_rec_2005/153_Kukletova.pdf>
[15.5.2013]
- [3] Zákon č.185/2001 Sb. o odpadech ve znění pozdějších předpisů, §3 Pojem odpad, §4 Další základní pojmy
- [4] PODHOLA, M., *Určování časové stability solidifikátů*, Vysoká škola chemicko technologická v Praze, Ústav chemie ochrany prostředí, 2005. Dostupné na internetu:
<http://arnika.org/soubory/dokumenty/odpady/Ke_stazeni/hodnoceni.pdf> [15.5.2013]
- [5] BONE, B.D., Bernard L.H., BOARDMAN D.I., CAREY P.J, HILLS C.D., JONES H.M., MACLEOD C.L., TYRER M., *Review of scientific literature on the use of stabilisation/solidification for the treatment of contaminated soil, solid waste and sludges*, SC980003 (P5-064), Environment Agency ,2004.
Dostupné na internetu:
<<http://publications.environment-agency.gov.uk/pdf/SCHO0904BIFP-e-e.pdf>> [15.5.2013]
- [6] EUROPEAN COMMISSION, INT. POLLUTION PREVENTION AND CONTROL, *Reference document on Best Available Techniques for the Waste Treatments Industries* ,2006.
Dostupné na internetu: <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/wt_bref_0806.pdf>
[15.5.2013]
- [7] KAFKA, Z., PUNČOCHÁŘOVÁ, J., *Pojiva a aditiva pro chemickou stabilizaci nebezpečných odpadů*, Chemické Listy 96, 800 – 804 (2002), str. 803
- [8] THE INTERSTATE TECHNOLOGY AND REGULATORY COUNCIL SOLIDIFICATION/STABILIZATION TEAM, *Development of Performance Specifications of Solidification/Stabilization*, July 2011, pp.10-26. Dostupné na internetu:<www.itrcweb.org/Guidance/GetDocument?documentID=95>[15.5.2013]
- [9] SPENCE, R.D., *Chemistry and microstructure of solidified waste forms*, 2000, pp. 4-40. ISBN 0-87371-748-1.
- [10] VACENOVSKÁ, B., *Solidifikace nebezpečných odpadů*, Doktorská disertační práce, VUT FAST Brno, 2012, str.25; 112.
- [11] WASTECH, AMERICAN ACADEMY OF ENVIRONMENTAL ENGINEERS WITH GRANT ASSISTANCE FROM THE US EPA, *Innovative site remediation technology : Design and application Stabilization/Solidification*, 4, US EPA 542-B-97-007, 1997.

- Dostupné na internetu: <http://www.clu-in.org/download/contaminantfocus/dnapl/Treatment_Technologies/Innovative_site_stabilization_solidification.pdf>[15.5.2013]
- [12] Association INERTEC – BENEDETTI, *Remediation of an old dump with high arsenic content*, 2000 Dostupné na internetu: <[http://www.inertec.fr/inertec/inertec_uk.nsf/0/8689343D999395A0C125737200464570/\\$file/Peem%20_France_%20-%202000%20GB.pdf](http://www.inertec.fr/inertec/inertec_uk.nsf/0/8689343D999395A0C125737200464570/$file/Peem%20_France_%20-%202000%20GB.pdf)>[15.5.2013]
- [13] PIERAERTS, J.M., BOUCHELACHEM, A., MAGNIÉ, M.C., (ASSOCIATION INERTEC), *Les Nantieux : Réhabilitation d'un dépôt*, Environnement 9/2001. Dostupné na internetu: <<http://www.revue-travaux.fr/media/deliacms/media/6/628-8fe9f6.pdf#page=6&zoom=auto,0,693>> [15.5.2013]
- [14] ASSOCIATION INERTEC, ASSOCIATION PEM(GOUBE PECHINEY), *On site remediation 'Les Nantieux'*. Dostupné na internetu: <http://biutec.at/safemanmin/pdf/presentations/INERTEC%20Chantier%20PEM_GB.pdf> [15.5.2013]
- [15] BAJČETA, D.I., KAMBEROVIĆ, Ž., KORAĆ, M. and MILORAD GAVRILOVSKI M., *Solidification/stabilization process of wastewater treatment sludge from primary copper smelter*, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2012, Innovation Center of the Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Serbia. Dostupné na internetu: <<http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?id=0352-51391200125I>>[15.5.2013]
- [16] SINYOUNG, S., SONGSIRITTHIGUL, P., ASAVAPISIT S., KAJITVICHYANUKUL P., *Chromium behaviour during cement – production process: A clinkerization, hydratation, and leaching study*, *Journal of Hazardous waste* 191 ,2011, pp.296-305. Dostupné na internetu: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411005152>> [15.5.2013]
- [17] DOUSEK, F., ŘIČICA J., *Enkapsulace staré skládky Skalná u Chebu* SOLETANCHE Česká republika s.r.o. Dostupné na internetu: <http://www.foundationworld.org.uk/pdf/SOLETANCHE_Dousek.pdf> [15.5.2013]
- [18] SLAVÍK, R., BEDNAŘÍK, V., JULINOVÁ, M., SVOBODOVÁ S., *Stabilizace/solidifikace odpadu s obsahem olova pomocí fofořečnanového cementu*, WASTEFORUM 5/2010, str. 527-531
- [19] KEZNÍK, J., LANDA, I., POKORNÝ, L., *Sanace starých ekologických zátěží s využitím metody solidifikace*, 2004. Dostupné na internetu:<http://slon.diamo.cz/hpvt/2005/tezba/S_28.htm> [15.5.2013]
- [20] ZEŽULOVÁ H, LETKOVÁ Z., *Přehled legislativních požadavků pro využití VEP ve výrobě stavebních hmot a v dalších příbuzných oborech (aktualizace, doplnění)*. Centrum Výzkumu integrovaného systému využití vedlejších produktů z těžby, úpravy a zpracování energetických surovin (CVVP), Dílčí zpráva III. etapa 26.6 – 24.9. 2008, str. 87-90. Dostupné na internetu: <http://www.hgf.vsb.cz/miranda2/export/sites-root/hgf/cvvp/cs/okruhy/vysledky/zpravy/dilci_zprava_za_3_ctvrtleti_2008.pdf>[15.5.2013]

- [21] DANĚK, T. , *Současné poznatky o možnostech využití S/S technologií pro výrobu rekultivačně sanačních a výplňových stavebních hmot a o metodice jejich testování*, CVVP, Dílčí zpráva I.etapa 1.3. – 30.6. 2006, VŠB Ostrava, str. 99-108. Dostupné na internetu: <http://www.hgf.vsb.cz/miranda2/export/sites-root/hgf/cvvp/cs/okruhy/vysledky/zpravy/dilci_zprava_I_etapa_2006.pdf>[15.5.2013]
- [22] ČSN EN 12457-4 (838005) - Charakterizace odpadů - Vyluhování - *Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 4*
- [23] VALENTOVÁ, E., *Studium biodostupnosti perzistentních organických látek v akvatickém prostředí (voda, sediment) v návaznosti na pasivní vzorkování s využitím silikonové vrstvy jako média*, Bakalářská práce, Masarykova Univerzita v Brně, Fakulta přírodovědecká, str.9. Dostupné na internetu:<http://is.muni.cz/th/106674/prif_b/hotova_bakalarka2.pdf>[15.5.2013]
- [24] Vyhláška č.294/2005 Sb. Ministerstva životního prostředí o *podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu ve znění pozdějších předpisů*, Příloha č.2 (Vyluhovatelnost odpadů a třídy vyluhovatelnosti)
- [25] Vyhláška č.294/2005 Sb. Ministerstva životního prostředí o *podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu ve znění pozdějších předpisů*, Příloha č.3 (Mísitelnost odpadů ukládaných na skládky)
- [26] RODOVÁ A., ČMELÍK J., KREJČOVÁ M., Stanovení Arzenu v pevných materiálech a vodách z lokality Kaňku u Kutné Hory
- [27] KASSELMAN, G., SNYMAN, H.G., *A Comparision of four leachable extraction methods on sewage sludge for metal determination*, Proceedings of the 2004 Water Institute of Southern Africa (WISA) Biennial Conference (Cape Town, South Africa). Dostupné na internetu: <<http://www.ewisa.co.za/literature/files/102.pdf>>[15.5.2013]
- [28] 40 CFR (Code of federal regulations) §261.24 Toxicity characteristic, US EPA. Dostupné na internetu:<<http://www.law.cornell.edu/cfr/text/40/261.24>>[15.5.2013]
- [29] ENVIRONMENTAL PROTECTION, ENGLAND AND WALES (Statury instruments), *The Landfill (England and Wales) (Amendment) Regulations*, 2005. Dostupné na internetu:<<http://www.legislation.gov.uk/ukxi/2005/1640/made>>[15.5.2013]
- [30] ZAMPORI, L., STAMPINO, G.P., DOTELLI G., *Long- term leaching test of organo-contaminated cement – clay pastes*, Dostupné na internetu:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409008279>>[15.5.2013]
- [31] BALLNÉROVÁ, P., *Ekotoxikologické testy a jejich aplikace k hodnocení vedlejších energetických produktů*, Diplomová práce, VUT, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, str. 8-19. Dostupné na internetu: <http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=15388>[15.5.2013]
- [32] KULANOVÁ, M., ŽIAKOVÁ, K.,*Nové přístupy k hodnocení odpadů 2*, Vodní hospodářství 10/2009, str. 36-39
- [33] Vyhláška č. 376/2001 Ministerstva životního prostředí a Ministerstva zdravotnictví *o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů ve znění pozdějších předpisů*

- [34] PERERA, A., AL-TABBAA, A., REID, J.M., STEGEMANN, J.A., *State of practise report UK stabilisation/solidification treatment and remediation, Part IV: Testing&Performance criteria*, Dostupné na internetu: <<http://www-starnet.eng.cam.ac.uk/SoP%20Reports/SoP%204.pdf>>[15.5.2013]
- [35] MARTIN ,I. ,SITA, FNADE, *Pre-treatment of hazardous wastes by solidification-stabilisation*, FEAD workshop implementaton of the landfill Directive Budapest Friday 10th May. Dostupné na internetu: <http://www.fead.be/uploads/documents/Events/Martin_haz_waste_pretreat.pdf>[15.5.2013]
- [36] LETKOVÁ Z. ,*Ekotoxikologické hodnocení vybraných průmyslových odpadních materiálů a anorganických kompozitů s jejich obsahem*, VUT Brno, fakulta chemická 2011. Dostupné na internetu: <https://www.vutbr.cz/studium/zaverecne-prace?zp_id=41488>[15.5.2013]
- [37] MALVIYA R., CHAUDHARY R., Factors affecting hazardous waste solidification/stabilization: A review, *Journal of Hazardous Materials* 137 (2006), pp.267-276, Dostupné na internetu:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406000896>>[15.5.2013]

7.2. Seznam použitých zkratk

- AAS – Atomová absorpční spektrometrie
- AF_t – Hydratované kalcium alumino sulfáty (trisulfáty)
- AF_m – Hydratované kalcium alumináty (monosulfáty)
- AKR – Alkalicko křemičitá reakce
- ASTM – Označení amerických norem (American standards for testing materials)
- ANC – Kyselinová a zásaditá neutralizační kapacita (Acid-neutralizing capacity)
- c_{Ca} (c_{Si}) – koncentrace vápníku (křemíku)
- BS – označení pro britské normy (British standard)
- CBR – Zkouška únosnosti (California Bearing Ratio)
- CEN – Evropský výbor pro normalizaci (European Committee for Standardization)
- CS – Pevnost v tlaku (Compressive strength)
- C-S-H – Kalcium hydro silikáty (CaO·SiO₂·nH₂O)
- C₂S – Dikalcium silikát (belit)
- C₃S – Trikalcium silikát (alit)
- ČR – Česká republika
- ČSN – Česká státní norma
- DDT – Dichlorodiphenyltrichloroethane (1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan)
- DIN – Označení německých norem (Deutsches Institut für Normung)
- DOC – Celkový rozpuštěný uhlík (Dissolved organic carbon)
- DSM – Speciální in-situ solidifikace kontaminovaných půd (Deep soil mixing)
- EDS – Energo-dispersní spektroskopie (Energy Dispersive Spectroscopy)
- ELT – Zkouška vyluhovatelnosti podle Kanadské normy (Equilibrium leach test)
- EN – Evropská norma (European Standard)
- ENA – Zkouška vyluhovatelnosti podle švédské normy

- ENV – Předběžná evropská norma (European pre- Standard)
- EpTOX – Zkouška vyluhovatelnosti (Extraction procedure toxicity method EPA METHOD 1310) podle agentury US EPA
- ES REACH – Nařízení evropského parlamentu a rady o registraci, hodnocení, autorizaci a omezení chemikálii (Registration, Evaluation, Authorization and Restrictions of Chemicals)
- EU – Evropská unie
- FA – Létavý popílek ze spalování práškového uhlí (Fly ash)
- FGT – Odpad pocházející ze zpracování spalin (Flue-gas-treatment)
- H14 – Označení ekotoxicity (nebezpečná vlastnost některých odpadů podle Vyhlášky 376/2001 Sb. MŽP)
- ICP-OES – Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Inductively coupled plasma - optical emission spectrometer)
- ICP-MS – Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Inductively coupled plasma mass spectrometry)
- ISO – Mezinárodní organizace pro standardizaci (International Organization for Standardization)
- k_f – koeficient propustnosti (permeability)
- KSC – Kamenivo stmelené cementem
- K/P – Poměr množství kapaliny k tuhé látce
- LOAEL – Nejnižší dávka, při které byl pozorován škodlivý účinek na zkoušeném organismu v průběhu testu subakutní toxicity (Lowest Observed Adverse Effect level)
- M – Molekulová hmotnost
- MEP – Zkouška vyluhovatelnosti (Multiple extraction procedure (EPA METHOD 1320)) podle agentury US EPA
- NEN – Označení holandských norem (The Netherlands Standardization Institute)
- NFX – Označení francouzských norem (French standards)
- NO – Nebezpečný odpad
- NOAEL – Dávka, při které ještě nebyl pozorován škodlivý účinek na zkoušeném organismu v průběhu testu subakutní toxicity (No Observed Adverse Effect level)
- OECD – Organizace pro ekonomickou spolupráci a rozvoj
- OPC – Běžný Portlandský cement (Ordinary portland cement)
- PAH – Polycyklické aromatické uhlovodíky
- PCB – Polychlorované bifenoly
- PCP – Pentachlorfenol
- PFA – Popílek z práškového paliva (Pulverised fuel ash)
- PNP – Potenciálně nebezpečné prvky
- SEM - Skenovací elektronová mikroskopie
- SMŠ – Vysokopepční mletá struska Štranberk
- SO – Skládka odpadu

- SPLP – Zkouška vyluhovatelnosti (Synthetic Precipitation Leach Procedure (EPA METHOD 1312)) podle US EPA
- STN – Slovenská technická norma
- Superfund – Federální vládní program pro sanaci nekontrolovaných a opuštěných skládek toxického odpadu, která spravuje Agentura pro ochranu životního prostředí (Federal governments program to clean up the nation's uncontrolled hazardous waste sites)
- S-IO – Skládka pro inertní odpad
- S-OO1, S-OO3 – Skupiny skládek pro ostatní odpad
- S-NO – Skládka pro nebezpečný odpad
- S/S – Solidifikace/Stabilizace
- TCE – Organický bezbarvý tekutý kontaminant (Tetrachloroethylene)
- TCLP – Zkouška vyluhovatelnosti (Toxicity Characteristic Leaching procedure (EPA METHOD 1311)) podle US EPA
- TGA – Termogravimetrická analýza (Thermogravimetric analysis)
- TIC – Celkový anorganický uhlík (Total inorganic carbon)
- TKO – Tuhý komunální odpad
- TNV – Technická norma vodního hospodářství
- TOC – Celkový organický uhlík (Total organic carbon)
- TS – Pevnost v tahu (Tensile strength)
- TVA – Zkouška vyluhovatelnosti podle švýcarské normy (Technische Verordnung über Abfälle)
- UCS – Pevnost v prostém tlaku (Unconfined compressive strength)
- UK – Velká Británie a Severní Irsko (United Kingdom)
- UK EPA – Agentura pro ochranu životního prostředí Velké Británie a Severního Irsku (United Kingdom Environmental Protection Agency)
- USA – Spojené Státy Americké (The United States of America)
- US EPA – Agentura pro ochranu životního prostředí Spojených států (United States Environmental Protection Agency)
- XRD – Rentgenová difrakční analýza (X-ray diffraction)
- XRF – Rentgenová fluorescenční analýza (X-ray fluorescence)
- WAC – Kriteria pro přijetí odpadů na skládky odpadu (Waste acceptance criteria)
- WRU – Britské normy pro zkoušení vlastností odpadů (zkoušky vyluhovatelnosti) (Waste research unit test)
- ZŽ – Ztráta žíháním
- ŽP – Životní prostředí
- 2-CA – 2-chloroaniline

7.3. Seznam tabulek

<i>Tabulka č. 1</i> Nejdůležitější předpisy platné v ČR hodnotící nebezpečné vlastnosti odpadů/upravených odpadů	10
<i>Tabulka č. 2</i> Předchozí aplikace úpravy pomocí S/S [3].....	11
<i>Tabulka č. 3</i> Pojiva a činidla použité v projektech S/S zaznamenaných do roku 2000 [5]	12

<i>Tabulka č. 4</i>	Typy kontaminantů upravených pomocí S/S a počet ukončených a budoucích projektů registrovaných v roce 2000 agenturou US EPA [5]	12
<i>Tabulka č. 5</i>	Projekty S/S v období 1982-2002 [5]	12
<i>Tabulka č. 6</i>	Příklady solidifikace pomocí cementu v zahraničí [6]	13
<i>Tabulka č. 7</i>	Nepříznivé účinky chemických látek na stabilizační procesy [7]	14
<i>Tabulka č. 8</i>	Výsledky zkoušek vyluhovatelnosti neupraveného odpadu [13]	23
<i>Tabulka č. 9</i>	Kumulativní vyloužené množství Cr po zkoušce EA NEN 7375:2004	28
<i>Tabulka č. 10</i>	Sledované parametry ve vodných výlužích S/S odpadu [17]	29
<i>Tabulka č. 11</i>	Příklady extrakčních (statických) vyluhovacích testů	33
<i>Tabulka č. 12</i>	Příklady metodik dynamických vyluhovacích testů	34
<i>Tabulka č. 13</i>	Nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti [23]	36
<i>Tabulka č. 14</i>	Kriteria pro hodnocení odpadu dle US EPA [28]	39
<i>Tabulka č. 15</i>	Kriteria pro přijetí monolitických odpadů na skládky inertního a nebezpečného odpadu [26]	39
<i>Tabulka č. 16</i>	Nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů pro jednotlivé typy skládek odpadů podle Vyhlášky č.294/2005 Sb.[25]	41
<i>Tabulka č. 17</i>	Požadavky na výsledky ekotoxikologických testů [35]	46

7.4. Seznam obrázků

<i>Obrázek č. 1</i>	Koncepční model in-situ S/S, technologie DSM [8]	15
<i>Obrázek č. 2</i>	Příklad inkorporace těžkých kovů do cementové matrice [10]	17
<i>Obrázek č. 3</i>	Interní a externí vlivy všeobecně ovlivňující trvanlivost solidifikátů [8]	18
<i>Obrázek č. 4</i>	Schematický náčrtek S/S kontaminovaných půd [11]	22
<i>Obrázek č. 5</i>	Jednotlivé fáze sanace skládky pomocí technologie S/S [12]	23
<i>Obrázek č. 6</i>	Úprava odpadu na jemný granulát [13]	23
<i>Obrázek č. 7</i>	Dokončená sanace skládky nebezpečného odpadu [13]	24
<i>Obrázek č. 8</i>	Závislost UCS po 28 dnech na poměru koncentrace c_{Ca}/c_{Si} [15]	25
<i>Obrázek č. 9</i>	Závislost koncentrace těžkých kovů ($c/mg \cdot dm^{-3}$) ve výluhu na množství Ca obsaženého v pojivě ($c_{Ca}/hm. \%$) [15]	26
<i>Obrázek č. 10</i>	Mikrostruktura cementové malty bez chromu po 7 denní hydrataci (světlé plochy=CSH gely) [15]	27
<i>Obrázek č. 11</i>	Mikrostruktura (Morfologie) cementové malty s 5% obsahem chromu po 28 denní hydrataci [15]	27
<i>Obrázek č. 12</i>	Princip extrakčních testů s nuceným pohybem loužícího média [21]	32
<i>Obrázek č. 13</i>	Princip sekvenčního loužení s jedním vzorkem a separací výluhu mezi loužením [21]	32
<i>Obrázek č. 14</i>	Princip testu s nárůstem koncentrace [21]	32
<i>Obrázek č. 15</i>	Princip sériových dynamických testů [21]	34
<i>Obrázek č. 16</i>	Cirkulace media okolo vzorku při kontinuálním obnovování media [21]	34
<i>Obrázek č. 17</i>	Pohyb média vzorkem [21]	34
<i>Obrázek č. 18</i>	Diagram postupu zkoušky vyluhovatelnosti podle EN 12 457-4	36
<i>Obrázek č. 19</i>	ANC solidifikátů na bázi cementu [32]	42

<i>Obrázek č. 20</i>	Destičkovitý portlandit nacházející se v cementové matrici solidifikátu [30]	43
<i>Obrázek č. 21</i>	Ettringit vznikající na místě portlanditu v cementové matrici solidifikátu [30]	43
<i>Obrázek č. 22</i>	Mikrostruktura C-S-H gelů v solidifikátu [30]	43
<i>Obrázek č. 23</i>	Částice těžkého kovu enkapsulovaná v cementové matrici ettringitem [5]	43
<i>Obrázek č. 24</i>	Difraktogram solidifikátu, ve kterém byl imobilizován organický kontaminant (2chloroanilin (2-CA)) do cementové matrice [30].....	44
<i>Obrázek č. 25</i>	Diagram současného stavu zkoušení solidifikátů z hlediska legislativních požadavků na ŽP v ČR a zahraničí	54
<i>Obrázek č. 26</i>	Metodika sledování dlouhodobé trvanlivosti různých forem solidifikátů při jejich potenciálním využití ve stavebnictví.....	57