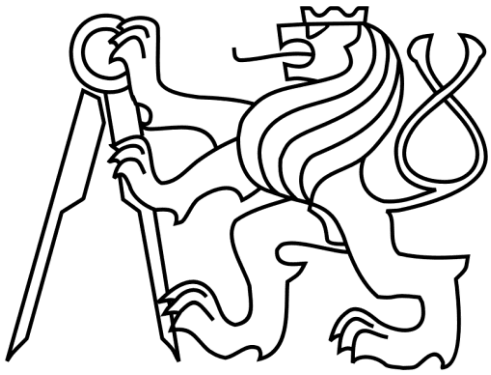
České vysoké učení technické v Praze
Fakulta stavební

Katedra materiálového inženýrství a chemie



Bakalářská práce

2023 Matěj Dolenský

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, pouze za odborného vedení vedoucího Ing. Martiny Záleské, Ph.D.

Dále prohlašuji, že veškeré podklady, ze kterých jsem čerpal, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

……

podpis

Chtěl bych poděkovat své vedoucí paní Ing. Martině Záleské, Ph.D. za cenné odborné rady, obětavou pomoc, čas a poskytnuté materiály při zpracování mé bakalářské práce. Dále panu Ing. Adamovi Pivákovi za pomoc a připomínky k mé práci. Též bych chtěl poděkovat paní prof. Mileně Pavlíkové, Ph.D. a panu prof. Zbyškovi Pavlíkovi, Ph.D. za možnost zpracování bakalářské práce pod jejich vedením.

Tato práce byla řešena v rámci projektů:

- SGS23/153/OHK1-002/23/ „Výzkum a vývoj stavebních kompozitů vyšších užitných vlastností“,
- GAČR č. 23-04744S „Výzkum imobilizace těžkých kovů v alternativních nízkouhlíkových kompozitech".

Tato práce byla řešena pomocí přístrojového vybavení získaného z podpory projektů:

- MŠMT OPVVV: „Obnova infrastruktury laboratoří Stavební fakulty ČVUT“ CZ.02.2.67/0.0/0.0./16_016/0002526,
- „Vytvoření infrastruktury pro inovované doktorské studijní programy Fyzikální a materiálové inženýrství“ (CZ/ENG) CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_017/0002623.

Imobilizace vybraných těžkých kovů v kompozitu na bázi hořečnato-fosfátového cementu

Immobilization of selected heavy metals in magnesium phosphate cement based composite

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
Fakulta stavební
Thákurova 7, 166 29 Praha 6

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: Dolenský Jméno: Matěj Osobní číslo: 484585

Zadávající katedra: K123 - Katedra materiálového inženýrství a chemie

Studijní program: B3651 - Stavební inženýrství

Studijní obor/specializace: 3608R008 - Konstrukce pozemních staveb

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce: Imobilizace vybraných těžkých kovů v kompozitu na bázi hořečnato-fosfátového cementu

Název bakalářské práce anglicky: Immobilization of selected heavy metals in magnesium phosphate cement based composite

Pokyny pro vypracování:
Navrhněte kompozitní materiál na bázi hořečnato-fosfátového cementu, který bude určený pro imobilizaci těžkých kovů. Z navržené záměsi připravte vzorky materiálu s přídavkem vybraných těžkých kovů a na vytvrzených tělesech stanovte základní materiálové, fyzikální a mechanické parametry. Ověřte imobilizaci těžkých kovů analýzou výluhů vyrobeného kompozitu.

Seznam doporučené literatury:
B. Guo, B. Liu, J. Yang, S. Zhang. The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: A review, Journal of Environmental Management, 193, 2017, 410-422.
Y.-S. Wang, J.-G. Dai, L. Wang, D.C.W. Tsang, Ch.S. Poon. Influence of lead on stabilization/solidification by ordinary Portland cement and magnesium phosphate cement, Chemosphere, 190, 2018, 90-96.

Jméno vedoucího bakalářské práce: Ing. Martina Záleská, Ph.D.

Datum zadání bakalářské práce: 21.2.2023 Termín odevzdání BP v IS KOS: 22.5.2023
Údaj uveďte v souladu s datem v časovém plánu příslušného ak. roku

Podpis vedoucího práce Podpis vedoucího katedry

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Beru na vědomí, že jsem povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je nutné uvést v bakalářské práci a při citování postupovat v souladu s metodickou příručkou ČVUT „Jak psát vysokoškolské závěrečné práce" a metodickým pokynem ČVUT „O dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací".

21.2.2023
Datum převzetí zadání Podpis studenta(ky)

Anotace:

Současná doba se vyznačuje tendencí o znovuvyužití odpadu. V odpadu je uzavřen velký potenciál a lze ho využít jak pro druhovýrobu, tak ke zpětnému získávání energií. Nemalá část odpadu poté obsahuje nebezpečné látky, jako jsou například těžké kovy. S takovými odpady nelze nakládat jako se standardním odpadem a je nutné ho zabezpečit proti uvolňování nebezpečných látek do okolí. Pokud by taková situace nastala, docházelo by k narušení všech složek ekosystému.

Jednou z možností, jak zabránit v uvolňování těžkých kovů je jejich imobilizace do matrice. Těžké kovy lze například imobilizovat do cementové matrice či do hořečnato-fosfátového cementu. V matrici dochází k chemicko-fyzikálnímu propojení a je tak zabráněno v uvolňování kovů do okolí. Výsledný produkt lze poté uložit na skládku či ho využít k další výrobě.

Klíčová slova: *imobilizace, těžké kovy, hořečnato-fosfátový cement, odpad*

Abstract:

The current era is characterized by a tendency to reuse waste. There is great potential in waste, that can be used for co-production or energy recovery. A significant proportion of waste then contains hazardous substances such as heavy metals. Such waste cannot be treated as standard waste and must be secured against the release of hazardous substances into the environment. If such a situation were to arise, all components of the ecosystem would be disrupted.

One of to prevent the release of heavy metals is to immobilise in the matrix. For example, heavy metals can be immobilised in a cement matrix or in magnesium-phosphate cement, a chemical-physical bonding takes place and the release of metals into the environment is prevented. The resulting product can be landfilled or used for further production.

Keywords: *immobilization, heavy metals, magnesium phosphate cement, waste*

Obsah

Seznam použitých symbolů **3**

Seznam použitých zkratek **4**

1 Úvod **5**

2 Teoretická část **6**

2.1 Zdroje těžkých kovů a jejich geochemický cyklus 6

2.2 Charakteristika těžkých kovů, jejich vlastnosti a vliv na biotop 7

2.2.1 Olovo 8

2.2.2 Arsen 10

2.2.3 Selen 11

2.2.4 Měď 12

2.2.5 Zinek 14

2.2.6 Kadmium 15

2.2.7 Rtuť 17

2.2.8 Chrom 19

2.2.9 Nikl 20

2.2.10 Baryum 21

2.3 Odpadové hospodářství 22

2.3.1 Odpadové hospodářství v České republice 23

2.4 Imobilizace těžkých kovů 25

2.4.1 Imobilizace těžkých kovů do cementové matrice 26

2.4.2 Imobilizace na bázi tepelného zpracování 27

2.5 Hořečnato-fosfátové pojivo 28

2.5.1 Mrtvě pálený oxid hořečnatý 28

2.5.2 Fosfáty 29

2.5.3 Retardéry 29

3 Experimentální část **30**

3.1 Složky použité při přípravě zkušebních těles 30

3.1.1 Mrtvě pálený oxid hořečnatý 30

3.1.2 KH_2PO_4 32

3.1.3 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 32

3.1.4 $ZnCl_2$ 33

3.1.5 $Pb(NO_3)_2$ 33

3.1.6 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 34

3.1.7 Voda 34

3.1.8 Písek 34

3.2 Výroba vzorků 36

3.3 Popis prováděných zkoušek 38

3.3.1 Objemová hmotnost 38

3.3.2 Hustota matrice 39

3.3.3 Pórovitost 40

3.3.4 Zkouška pevnosti v tahu za ohybu 40
3.3.5 Zkouška pevnosti v tlaku 41
3.3.6 Dynamický modul pružnosti 42
3.3.7 Zkouška transportu kapalné vlhkosti 43
3.3.8 Sypná hmotnost 45
3.3.9 Zrnitost 45
3.3.10 Měrný povrch 47
3.3.11 Distribuce velikosti částic 47
3.3.12 Vyluhovatelnost 48
3.3.13 pH 49
3.3.14 Vodivost 50
3.4 Výsledky měření a diskuse 51
3.5 Závěr 55
Seznam příloh 59
Seznam obrázků 60
Seznam tabulek 62

Seznam použitých symbolů

ρ_v	[kg/m^3]	objemová hmotnost
m	[kg]	hmotnost
V	[m^3]	objem
ρ_m	[kg/m^3]	hustota
Ψ	[%]	pórovitost
$f_{ct,fl}$	[MPa]	pevnost v tahu za ohybu
F	[N]	maximální zatížení
l	[m]	délka
d_1, d_2	[mm]	rozměry příčného řezu
f_c	[MPa]	pevnost v tlaku
A	[mm^2]	průřezová plocha
E	[GPa]	dynamický modul pružnosti
c	[m/s]	rychlost šíření podélných vln
A	[kg/(m^{2}s$^{1/2}$)]	absorpční koeficient vody
$tg(\alpha)$		směrnice funkce
K	[m^2/s]	součinitel vlhkostní vodivosti
w_{sat}	[kg/m^3]	kapilární obsah nasycené vlhkosti
w_0	[kg/m^3]	počáteční kapilární obsah nasycené vlhkosti
S	[m/s$^{1/2}$]	sorptivita
ρ_{H2O}	[kg/m^3]	hustota vody
p_i	[%]	hmotnostní procentuální podíl frakce
m_i	[kg]	hmotnost frakce
M	[kg]	celková hmotnost všech frakci

Seznam použitých zkratek

MPC	hořečnato-fosfátový cement (magnesium phosphate cement)
MgO	oxid hořečnatý
$MgCO_3$	magnesit
Fe_2O_3	oxid železitý
SiO_2	oxid křemičitý
$NH_4H_2PO_4$	dihydrogenfosforečnan amonný
MAPC	hořečnato-fosfátový cement amonný
KH_2PO_4	dihydrogenfosforečnan draselný
MKPC	hořečnato-fosfátový cement draselný
Mg^{2+}	dvojmocný kationt hořčíku
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	dekahydrát tetraboritanu sodného (borax)
$ZnCl_2$	chlorid zinečnatý
$Pb(NO_3)_2$	dusičnan olovnatý
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	chlorid barnatý dihydrát
W/C	vodní součinitel
PG	velikostní frakce normového písku
S/B	hmotnostní poměr
MPC REF	hořečnato-fosfátový cement referenční
MPC TK	hořečnato-fosfátový cement s těžkými kovy
DEST	voda destilovaná
DEŠŤ	voda dešťová

1 Úvod

V současné době je v periodické tabulce 118 chemických prvků. Ke kovům se řadí přibližně 80 chemických prvků, z toho je 30 prvků označováno jako těžké kovy (heavy metals). Jedná se o prvky takové, kdy i velmi malé množství může být pro člověka jedovaté či toxické.

Těžké kovy lze chápat jako kovy, které mají objemovou hmotnost větší než 5 g/cm^3. Tyto kovy lze označit jako ekotoxické a mají škodlivé působení na člověka, a i na ostatní biotické složky ekosystému. Některé polokovy mají stejné negativní důsledky na biotiku jako těžké kovy. Proto se ustálila další možná definice těžkých kovů, která uvádí, že jako těžké kovy můžeme označit i ty kovy, polokovy a nekovy, které jsou, bez ohledu na svoji objemovou hmotnost, toxické pro životní prostředí.

V přírodě se kovy vyskytují ryzí nebo ve formě solí. V určitých nízkých koncentracích jsou přirozenou součástí zemské kůry. Místně se mohou vyskytovat mnohonásobně vyšší koncentrace, zpravidla v některých rudách. V životním prostředí kovy vstupují do biologických a biochemických cyklů, a následně se dostávají do živých organismů. Cykly kovů jsou buď přirozené (přírodní) nebo mají antropogenní (člověkem vytvořený) původ [1].

Člověk se svojí činností řadí mezi největší znečišťovatele životního prostředí těžkými kovy, hned vedle sopečných erupcí a erozí pedosféry. K lokální kontaminaci dochází především v blízkém okolí těžby a zpracování těžkých kovů. Ke globálnímu antropogennímu znečišťování pak dochází spalováním uhlí, fosilních paliv a odpadů, nesprávným nakládáním s kaly z čističek odpadních vod a skládkováním odpadů s obsahem nebezpečných látek.

Jednou z možností, jak zabránit dalšímu uvolňování těžkých kovů do životního prostředí je imobilizace. Dodnes byly vymyšleny různé způsoby imobilizace, ať už více či méně účinné, a některé z imobilizačních metod jsou již běžně používané v praxi.

Aby se těžké kovy z lidské činnosti nedostávaly zpět do životního prostředí, je třeba odpadní látky, které těžké kovy obsahují, ve velkém množství zpracovávat a kovy imobilizovat.

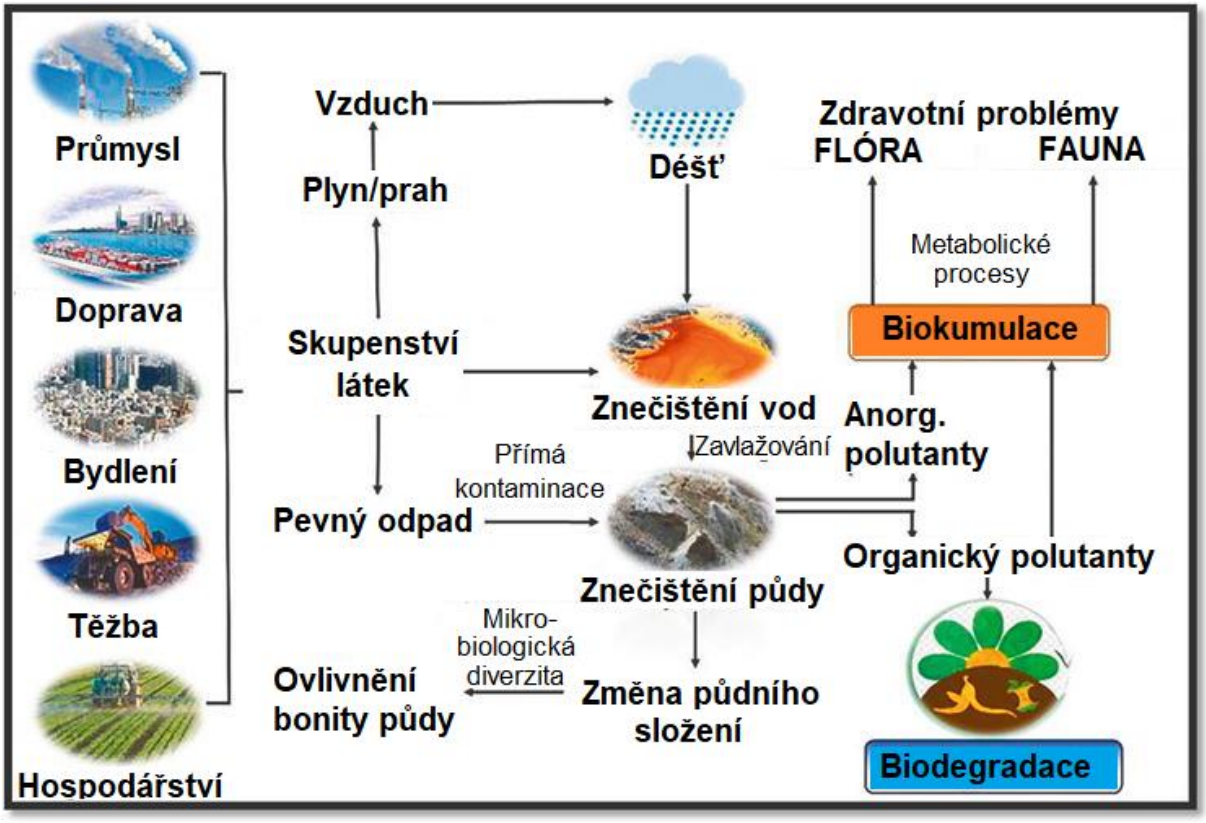
Tato bakalářská práce se zabývala imobilizací vybraných kovů pomocí materiálu na bázi hořečnato-fosfátového pojiva a bylo zjišťováno, jakým způsobem ovlivňují přítomné těžké kovy chemické, materiálové a mechanické parametry výsledného kompozitu.

2 Teoretická část

2.1 Zdroje těžkých kovů a jejich geochemický cyklus

Těžké kovy se přirozeně vyskytují v zemské kůře, kde jsou chemicky vázány do sloučenin oxidů, síranů a uhličitanů. Jejich koncentrační pozadí (přirozená koncentrace v pedosféře, hydrosféře a atmosféře) je velmi nízké. Vyšší koncentrace se vyskytují jen lokálně v ložiscích nebo v okolí vulkánů.

Rudy s obsahem těžkých kovů se těží v lidské historii už od antiky a po zpracování se využívaly na výrobu zbraní, šperků, keramických glazur, číší, vodovodních trubek apod. Postupně se těžké kovy začaly uvolňovat a dostávat se ve zvýšené míře do všech složek životního prostředí. S počátkem industrializace se objevily i další antropogenní zdroje těžkých kovů jako je spalování uhlí, kde jsou těžké kovy koncentrovány ve větším množství [2]. Koloběh těžkých kovů je znázorněn na obrázku č. 1.



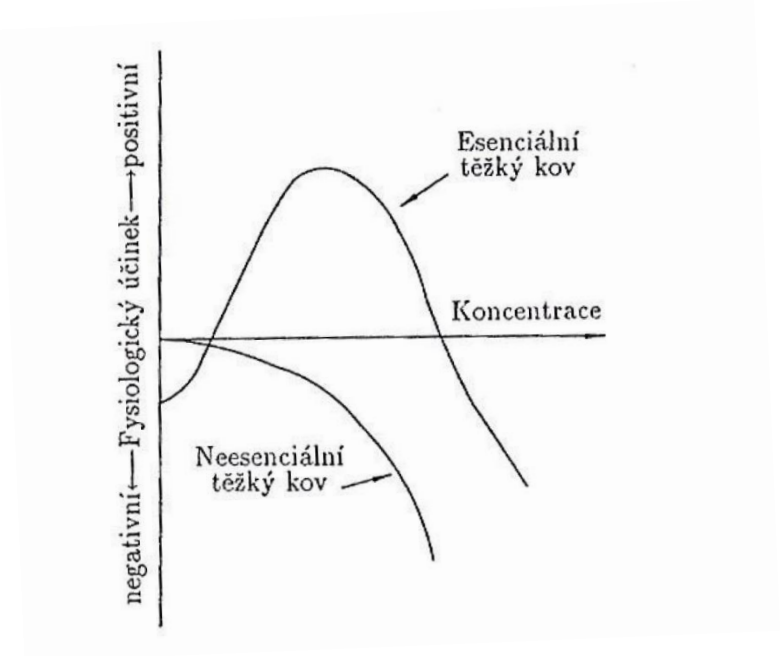
Obr. 1: Koloběh těžkých kovů [3]

V současné době se kolující množství těžkých kovů a jejich hromadění v životním prostředí stále zvyšuje. Jejich uvolňování probíhá především lidskou činností v technických a průmyslových odvětvích, např. při spalování uhlí pro energetické a hutnické účely, či při výrobě skla a cementu. Mezi další zdroje těžkých kovů v prostředí patří spalování odpadů a kalů z čistíren nebo výfukové plyny ze spalovacích motorů. Z těchto zdrojů se těžké kovy dostávají především do naší atmosféry, kde se následně samovolně nebo atmosférickými vlivy deponují do pedosféry. Z půdy si rostliny odebírají jen malé množství, ale i to stačí, aby se těžké kovy dostaly do potravinového řetězce, a tak i do lidského těla. Biotika může těžké kovy přijímat i z prašného ovzduší. Živočichové mohou vdechovat těžké kovy spolu se vzduchem, přičemž kovy se následně usazují v plicích. Do vodních toků se těžké kovy dostávají z odpadních vod z průmyslové činnosti a domácností, ale i přímou deponací polétavého prachu v ovzduší. Velká část těchto toxických kovů zůstává v kalech z čistíren odpadních vod po jejich čiření. Na konci tohoto cyklu se těžké kovy usazují v říčních, jezerních a mořských sedimentech, kde se postupně usazují v kalu a nemohou tak proniknout zpět do potravinového řetězce. Nepatrné procento těžkých kovů ve vodních zdrojích se přesto dostává do životního koloběhu vodních živočichů. Tak se uzavírá koloběh těžkých kovů v potravinovém řetězci [2].

2.2 Charakteristika těžkých kovů, jejich vlastnosti a vliv na biotop

Z přirozených důvodů jsou těžké kovy a jejich sloučeniny v biosféře ve velmi malých koncentracích. Některé z nich, jako je například Fe, Cu a Zn jsou pro život mnoha živých organismů nezbytné. Tyto prvky se řadí mezi takzvané biologicky esenciální (nepostradatelné) kovy. Další těžké kovy, jako jsou Cd, Tl, Pb a Hg, organismy nepotřebují, a tak tyto neesenciální kovy mohou i při velmi malých koncentracích mít na biotiku devastující účinek. Jejich toxicita pro živočichy je úzce spojena s tím, v jaké chemické formě se daný kov vyskytuje.

Toxický účinek těžkých kovů lze obecně definovat takto: „Čím lépe se jejich daná chemická forma rozpouští ve vodě nebo v tuku, tím jsou toxičtější pro život“.



Obr. 2: Fyziologický účinek těžkých kovů jako funkce jejich koncentrace [2]

Na obrázku č. 2 je schematicky znázorněn fyziologický účinek těžkých kovů jako funkce? jejich koncentrace v některých z tělních tekutin. Příliš nízká koncentrace esenciálních kovů je pro lidský život problematická a organismus trpí jejich nedostatkem. Pokud esenciální kovy překročí ideální hodnoty jim dané pro lidský organismus, začnou tyto kovy negativně až toxicky ovlivňovat lidské zdraví. Neesenciální kovy v našem těle jsou pouze toxické. Jejich toxicita je přímo spojena s jejich koncentrací v těle [2].

2.2.1 Olovo

Obr. 3: Olovo, Pb [4]

2.2.1.1 Chemické a fyzikální vlastnosti

Olovo, též latinsky Plumbum, je označeno zkratkou Pb a je zařazeno mezi kovy. Je umístěno v periodické tabulce prvků v periodě 6, 4. skupina (p^2 - prvky). Olovo ve svém jádře obsahuje 82 protonů. Tvoří oxidační čísla II a IV (v přírodních sloučeninách má oxidační číslo II). Struktura elektronového obalu je $(Xe)4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$. Relativní atomová hmotnost je 207,2. Hustota 11,34 g/cm^3. Jeho atom má ve valenčním orbitalu 4 elektrony, k vytvoření kovalentní vazby poskytuje dva až 4 elektrony, v důsledku volných orbitalů může tvořit až šestivazné vazby [5,6].

Olovo je nerozšířenější těžký prvek v zemské kůře a to s 13 ppm, do výskytu se mu blíží jenom thallium (8,1 ppm) a uran (2,3 ppm) [7].

2.2.1.2 Výskyt v přírodě a vliv na člověka

Olovo se z historického hlediska, spolu se rtutí, řadí k jedněm z nejdéle používaných kovů, a dodnes je jedním z nejvíce využívaných těžkých kovů. V Egyptě se používalo při glazování keramiky (7000 až 5000 př.n.l.), visuté zahrady babylónské měly pro udržení vlhkosti podloží pokryté olověným plechem. Římané široce využívali olovo při rozvodu vody i pro kanalizaci: během čtyř století ho vytěžili 6 až 8 miliónů tun [7].

Z hlediska člověka nebyl doposud zjištěn žádný esenciální význam pro organismus. V lidském těle se olovo nejvíce ukládá v kostech. Tam narušuje krvetvorbu, a to především tvorbu hemoglobinu (červeného krevního barviva) následkem toho pak dochází k anemii. Olovo se může z kostí za určitých podmínek uvolňovat a vstupovat do krevního řečiště. Negativně působí na játra, ledviny, reprodukční systém a nervový systém. Zvlášť velkým rizikem je pro nenarozené děti. Prochází obranou bariérou (placentou) plodu a způsobuje poškození nervového systému nenarozeného dítěte. V některých krajních případech může způsobit potrat. Byly prokázány i karcinogenní účinky olovnatých iontů na lidský organismus. Nejrizikovější vstup olova do lidského těla je požitím.

Zdroje kontaminace olovem jsou úpravny rud, hutě, rafinérie, chemický průmysl, akumulátory, pigmenty do barev, olovnaté sklo, přídavky do glazur, zemědělství (hnojiva, insekticidy), spalování fosilních paliv, automobilový provoz (dřívější používání olovnatého benzínu) [1].

2.2.2 Arsen

Obr. 4: Arsen, As [8]

2.2.2.1 Chemické a fyzikální vlastnosti

Arsen, též latinsky Arsenicum, je označen zkratkou As a je zařazen mezi polokovy. Je umístěn v periodické tabulce prvků v periodě 4, 5. skupina (p^3 - prvky). Arsen ve svém jádře obsahuje 33 protonů. Tvoří oxidační čísla -III, III a V (v přírodě málo rozšířené). Struktura elektronového obalu je $(Ar)3d^{10}4s^24p^3$. Relativní atomová hmotnost je 74,92159. Hustota 5,72 g/cm^3. Jeho atom má ve valenčním orbitalu 5 elektronů, k vytvoření kovalentní vazby poskytuje až 3 elektrony ve třech kovalentních vazbách. Může však odevzdat až všech pět valenčních elektronů [5,6].

Výskyt arsenu v zemské kůře je přibližně 1,8 ppm [7].

2.2.2.2 Výskyt v přírodě a vliv na člověka

Arsen se na zemi vyskytuje nejen v půdě, ale i v ovzduší a vodě, kde pak tvoři komplexní organické rozpustné sloučeniny. Ty se mohou stát součástí potravy vodních tvorů. Využívání pesticidů na bázi arsenu je důvodem, proč se tento polokov nachází i v některých kulturních rostlinách. Při vyšších koncentracích v půdě má arsen negativní vliv na flóru.

V rudách mědi, stříbra a olova se arsen vyskytuje jako doprovodný prvek. Těžba těchto rud člověkem způsobuje uvolňování arsenu do životního prostředí. Sloučeniny tohoto polokovu jsou silně toxické pro lidský organismus. Ukládá se v játrech, ledvinách, vlasech, nehtech a kůži. Arsen, stejně jako olovo, má schopnost projít ochranou bariérou (placentou) plodu, která chrání dítě a napadá jeho nervovou soustavu. Různé kationty arsenu vstupují do biochemických procesů lidského těla. Zasahuje do metabolismu tuků, cukrů a vytváří blokaci

pro tvorbu metabolické energie. Další nepříjemnou vlastností arsenu na lidské tělo je jeho schopnost proniknout skrz buněčnou membránu a narušit živou hmotu. Dále pak způsobuje propustnost stěn krevních kapilár. Projevy otravy jsou bolení hlavy, závratě, zažívací problémy, selhání krevního oběhu, záněty kůže, anémie, poškození nervového systému, rakovina plic a kůže.

Zdroje kontaminace arsenem jsou zpracování rud, aditiva do skla, zemědělství (hnojiva, insekticidy), kouření, léčiva pro veterinární medicínu, ochranné prostředky pro dřevo [1].

2.2.3 Selen

Obr. 5: Selen, Se [9]

2.2.3.1 Chemické a fyzikální vlastnosti

Selen, též latinsky Selenium, je označen zkratkou Se a je zařazen mezi nekovy. Je umístěn v periodické tabulce prvků v periodě 4, 6. skupina (p^4 - prvky). Selen ve svém jádře obsahuje 34 protonů. Tvoří oxidační čísla -II, IV a VI. Struktura elektronového obalu je $(Ar)3d^{10}4s^24p^4$. Relativní atomová hmotnost je 78,96. Hustota 4,8 g/cm^3. Jeho atom má ve valenčním orbitalu 6 elektronů, tvoří nekovové i kovové modifikace s přechodnou povahou. Selenu chybí do stabilní elektronové konfigurace dva elektrony, získává je buď v iontových sloučeninách, nebo v kovalentních sloučeninách vznikem dvou kovalentních vazeb nebo jedné dvojné [5,6].

Selen je v zemské kůře poměrně vzácný, jeho obsah činí přibližně 0,05 ppm [10].

2.2.3.2 Výskyt v přírodě a vliv na člověka

Selen patří mezi nekovy. Má velice významnou úlohu v biotice a je zařazen mezi esenciální prvky. V lidském těle je součástí metaloenzymů a působí jako účinný antioxidant a jeho přítomnost snižuje toxicitu kadmia, rtuti, thalia a stříbra. Selen je hojně rozšířen v pedosféře, především pak v sedimentárních horninách. Z těchto hornin se vlivem jejich degradace uvolňuje do životního prostředí a jeho přenos na živé tvory je především podpořen mikrobiální degradací.

Selen je i tak zařazen mezi těžké kovy, protože ve velkém množství má toxické vlivy na organismy. Je více nebezpečný pro skot než pro lidský organismus. K otravě člověka selenem dochází jen velmi zřídka. K příznakům otravy člověka selenem patří především různé dermatitidy, poškození zubů a nehtů, vypadávání vlasů a zasažení nervového systému.

Vážný problém představuje ekotoxikace skotu selenem. Nejčastěji dochází k otravě na pastvinách, kde se selen vyskytuje ve vysoké koncentraci v podloží. Rostliny na těchto pastvinách selen snadno absorbují ve svých pletivech až do úrovně, které přesahuje práh toxicity skotu. Zvířata pak trpí cirhózou jater, úbytkem váhy, ztrátou srsti, dezorientací a mladí jedinci mohou oslepnout.

V přírodě se selen často vyskytuje jako rozpustný selan, který se za oxidačních podmínek v alkalickém prostředí tvoří. Anaerobní bakterie pak dokáží selany redukovat na těkavé sloučeniny a selen se tak uvolňuje do atmosféry.

Zdroje kontaminace selenem jsou zpracování rud, komunální odpady, spalování fosilních paliv, povrchové úpravy kovů a polovodiče [1].

2.2.4 Měď

Obr. 6: Měď, Cu [11]

2.2.4.1 Chemické a fyzikální vlastnosti

Měď, též latinsky Cuprum, je označena zkratkou Cu a je zařazena mezi přechodné kovy. Je umístěna v periodické tabulce prvků v periodě 4, 11. skupina. Měď ve svém jádře obsahuje 29 protonů. Tvoří oxidační čísla I, II, III. Struktura elektronového obalu je $[Ar]3d^{10}\ 4s^1$. Relativní atomová hmotnost je 63,546. Hustota 8,96 g/cm^3. Jeho atom má v orbitale s pouze jeden atom, na rozdíl ale od s^1- prvků nemá osmi elektronové uspořádání, proto může vytvářet i vyšší oxidační čísla než I. Prvky patřící do 11. skupiny, tedy i měď, jsou výbornými vodiči tepla a elektřiny, jsou tažné a kujné. Jsou málo reaktivní a patří mezi takzvané ušlechtilé kovy. Měď reaguje s vlhkým vzduchem a pokrývá se zelenou vrstvičkou hydrogenuhličitanu mědi (čili měděnkou) [5,6].

Výskyt v zemské kůře je průměrně 68 ppm [10].

2.2.4.2 Výskyt v přírodě a vliv na člověka

Měď se v zemské kůře vyskytuje v podobě svých rud, někdy vzácně může být nalezena v čisté podobě. Podobně jako zinek i měď patří mezi esenciální prvky a v lidském těle ji lze najít v enzymech. Stává se tak důležitou součástí naší biologie. Je důležitá pro správný metabolismus železa v lidském těle a jeho nedostatek může způsobit zhoršenou syntézu červeného krevního barviva. Díky mědi v lidském těle se snižuje přítomnost zinku a kadmia, ale při větších koncentracích má toxický účinek. Ukládá se v kostní dřeni a játrech. Její nepříjemnou vlastností je vysoká schopnost kumulace. Rozpustné soli mědi pak mohou kromě anémie způsobit i poškození jater a ledvin, zažívací potíže a vnitřní krvácení zažívacího traktu.

Wilsonova choroba – chronická akumulace mědi v játrech, ledvinách, mozku a oční rohovce. Dochází k poškození výše vyjmenovaných orgánů a k jejich funkční nedostatečnosti.

Mankensova choroba – je vyvolána negativním působením mědi na děti do 3 let. Dochází k poškození nervového systému s následnou duševní i fyzickou retardací. V krajních případech končící smrtí.

Měď není příliš toxická pro zvířata, středně toxická pro rostliny a řasy, vysoce toxická pro nižší organismy (bakterie, plísně, nižší houby). Této vlastnosti se využívá například v zemědělství, měď je součástí fungicidních prostředků pro ošetření plodin.

Zdrojem kontaminace mědí je elektrotechnický materiál, slitiny (mosazi, bronzu), komunální odpad, chemický průmysl, zemědělství, měděné dráty a plechy [1].

2.2.5 Zinek

Obr. 7: Zinek, Zn [12]

2.2.5.1 Chemické a fyzikální vlastnosti

Zinek, též latinsky Zincum, je označen zkratkou Zn a je zařazen mezi přechodné kovy. Je umístěn v periodické tabulce prvků v periodě 4, 12.skupina. Zinek ve svém jádře obsahuje 30 protonů. Tvoří oxidační čísla II. Struktura elektronového obalu je $[Ar]3d^{10}\ 4s^2$. Relativní atomová hmotnost 65,39. Hustota 7,14 g/cm^3. Větší náboj jádra atomu působí na elektronový obal, proto má menší atomový poloměr a je méně reaktivním prvkem. Vyznačuje se poměrně slabou kovovou vazbou [5,6].

Rozšíření zinku v zemské kůře se pohybuje okolo 76 ppm [10].

2.2.5.2 Výskyt v přírodě a vliv na člověka

Jedná se o důležitý, průmyslově hojně využívaný materiál. Často se přidává do slitin s mědí nebo cínem. V minulosti byly používány lékařské preparáty na bázi zinku k léčbě alkoholismu. V současné době se ale od této léčby opouští z podezření na karcinogenitu.

Zinek patří mezi esenciální prvky. V určité koncentraci je pro člověka důležitý. Stejně jako měď, je i zinek součástí přibližně 20 enzymů a dalších 100 enzymů potřebuje zinek pro své správné fungování. Zinek je také důležitou součástí metabolismu bílkovin a nukleonových kyselin.

Metabolismus zinku v lidském těle mohou ovlivnit některé léky, jako jsou například antibiotika na bázi penicilinu. Nedostatek zinku je závažný především pro děti, kdy způsobuje poruchy dospívání. Dalším negativním vlivem nedostatku zinku jsou neuropsychické

abnormality, dermatitida či vážné poškození imunitního systému. Naopak velká koncentrace způsobuje závažné zdravotní problémy.

Jedním z nejrizikovějších vstupů zinku do těla je inhalace par. Po několikahodinové latentní fázi může vyvolat únavu, bolest hlavy, kašel, vysoké teploty, dehydrataci pocením, bílkovinu v moči. Jedná se o takzvanou horečku z kovů, která je známá i u jiných kovů, například u olova či cínu (jde především o profesní expozici).

Zinek je rozšířen ve všech částech abiotického životního prostředí (neživá část životního prostředí). Je vysoce toxický pro vodní organismy, jako jsou ryby a zooplankton. Škodlivý efekt zinečnatých iontů se ale uplatňuje více v měkké vodě než v tvrdé.

Zdrojem kontaminace zinkem jsou galvanizace, pigmenty do barev a keramických glazur, slitiny mosazi a bronzu, zemědělství, komunální odpad, kouření [1].

2.2.6 Kadmium

Obr. 8: Kadmium, Cd [13]

2.2.6.1 Chemické a fyzikální vlastnosti

Kadmium, též latinsky Cadmium, je označeno zkratkou Cd a je zařazeno mezi přechodné kovy. Je umístěno v periodické tabulce prvků v periodě 5, 12.skupina. Kadmium ve svém jádře obsahuje 48 protonů. Tvoří oxidační čísla II. Struktura elektronového obalu je $[Kr]4d^{10}\ 5s^2$. Relativní atomová hmotnost 112,8682. Hustota 8,65 g/cm^3. Stejně jako zinek má kadmium větší náboj jádra atomu, který působí na elektronový obal, a tak má menší atomový poloměr a je méně reaktivním prvkem. Vyznačuje se poměrně slabou kovovou vazbou [5,6].

Obsah kadmia v zemské kůře je 0,16 ppm [10].

2.2.6.2 Výskyt v přírodě a vliv na člověka

Kov, který velmi dobře odolává korozi, je pro své vlastnosti využíván v některých moderních technologiích, především v elektrotechnice. V menší míře se používá jako neutronový absorbátor v jaderné technice. Je hojně využíván společně s niklem do Ni-Cd akumulátorů. Kadmium nemá žádné esenciální vlastnosti pro živé organismy a na biotiku působí jako velice toxická látka. Vzhledem k podobnému atomovému poloměru může kadmium nahradit zinek v biochemických strukturách organismů a tím může změnit funkčnost jednotlivých částí. Je jedním z příčin vysokého tlaku, způsobuje poškození jater, reprodukčních orgánů, destrukci červených krvinek a může vyvolat rakovinu plic. Ionty kadmia způsobují křehnutí kostí a v dostatečném množství může způsobit kolaps celé kosterní soustavy.

Kadmium se zcela běžně vyskytuje v zemské kůře pouze jako stopový prvek. Některé druhy rostlin funguji jako hyperkumulátory kadmia. Ve svém pletivu jsou schopny nashromáždit nemalé množství kadmia, jedná se například o sóju, pšenici a některé druhy zeleniny. Další rostlina s touto schopností je tabák, což je faktorem pro nezanedbatelné množství kadmia v tabákovém kouři. Obdobná situace byla ale zaznamenána u mořských živočichů, jako jsou mušle, ústřice a krabi. V menší míře dochází ke kumulaci kadmia v těle mořských ryb.

Bylo zjištěno, že zinek a selen snižuje koncentraci kadmia v biotice.

Zdrojem kontaminace kadmiem jsou zemědělství (fosfátová hnojiva), pigmenty pro barvy a plasty, bakterie, spalování fosilních paliv, kouření. Dalším zdrojem kontaminace je výskyt kadmia jako doprovodného kovu v zinkových a olovněných rudách [1].

2.2.7 Rtuť

Obr. 9: Rtuť, Hg [14]

2.2.7.1 Chemické a fyzikální vlastnosti

Rtuť, též latinsky Hydrargyrum, je označena zkratkou Hg a je zařazena mezi přechodné kovy. Je umístěna v periodické tabulce prvků v periodě 6, 12.skupina. Rtuť ve svém jádře obsahuje 80 protonů. Tvoří oxidační čísla I, II. Struktura elektronového obalu je $[Xe]4f^{14}\ 5d^{10}\ 6s^2$. Relativní atomová hmotnost 200,59. Hustota 13,546 g/cm^3. Stejně jako zinek a kadmium má rtuť větší náboj jádra atomu, který působí na elektronový obal, a tak má menší atomový poloměr a je méně reaktivním prvkem. Vyznačuje se poměrně slabou kovovou vazbou [5,6].

0,08 ppm je výskyt rtuti v zemské kůře, což odpovídá výskytu stříbra [10].

2.2.7.2 Výskyt v přírodě a vliv na člověka

Rtuť patří mezi nejtoxičtější kovy a je jedním z nejdéle známých těžkých kovů. Důležitým faktorem pro nebezpečnost rtuti je, v jakém chemickém stavu se nachází. Charakteristické toxické působení má jako kapalina, pára, anorganická či organická sloučenina. Toxicita je pak přímo úměrná době expozice. Rtuť si je velmi blízká se sírou. V lidském těle se pak váže na bílkoviny a enzymy a ovlivňuje jejich správnou funkčnost.

Vazba rtuti na buněčné membráně brání k přenosu živin z krve, zejména cukrům, a naopak zvyšuje průchodnost pro draslík. Nedostatek cukrů může způsobit deficit energie mozkovým buňkám. Nadměrná míra draslíku narušuje nervové přenosy. Rtuť se také váže na hemoglobin a poškozuje krevní buňky.

Rtuť v elementárním stavu je velmi často dobře vyloučena z těla bez jakéhokoliv dopadu na organismus a jedná se tak o nejméně nebezpečnou variantu rtuti.

Páry rtuti jsou po vdechnutí rychle absorbovány do krve a rozneseny do mozku. Mírná expozice páry způsobuje poškození centrálního nervového systému, vyvolává únavu, podrážděnost, nespavost, poruchy jemné motoriky včetně třesu končetin a zapomínání. Silná expozice způsobuje navíc závažné poškození plic.

Anorganické sloučeniny rtuti se vyskytují ve dvou variantách. Méně škodlivé jsou jednomocné sloučeniny rtuti (sloučeniny rtuťné), které jsou špatně rozpustné ve vodě a v kyselém prostředí. Nebezpečnější variantou jsou dvoumocné sloučeniny rtuti (sloučeniny rtuťnaté). Zvlášť citlivé jsou děti, u kterých mohou rtuťné sloučeniny vyvolat takzvanou růžovou nemoc (hypersekrece potních žláz, světloplachost, horečka, charakteristická vyrážka, otoky prstů, zduření místních uzlin a slzných, rohovatění pokožky). Podobné projevy toxického působení byly pozorovány také při expozici olovem. Anorganické sloučeniny mohou poškodit ledviny.

Mikroorganismy jsou schopné rtuť převést v anaerobním prostředí (podloží sladkých i slaných vod) na její nejnebezpečnější variantu – methylrtuť. Ta je rozpustná ve vodě a v tucích. Rozpouštěním sedimentu dna vodní plochy se methylrtuť uvolňuje do vodního prostředí. Koncentruje se v rybách a stává se tak součástí lidského jídelníčku. V jednotlivých potravních fázích může docházet i k jejímu zkoncentrování. Nebezpečnost methylrtutě spočívá v její schopnosti prostupovat dvěma nejlepšími bariérami těla (ochranou plodu a ochranu mozku). Proto jsou velmi ohrožené nenarozené plody, kdy v nejzazším může dojít i k potratu. Nebezpečná je též pro malé děti, kdy způsobuje smyslové poruchy až jejich selhání (hluchota, slepota, ztráta chuti). U dospělých jedinců pak způsobuje třes celého těla.

V ekosystému se rtuť nejvíce vyskytuje ve vodě ve své podobě methylrtuti. Sladkovodní i mořské ryby (např. tuňák a žralok) mají schopnost rtuť ve svém těle koncentrovat do hranice toxicity pro ně vlastní. Sladkovodní prostředí je méně odolné vůči tomuto kovu, než organismy mořské. Mořská voda obsahuje selen, který je přirozený antagonista rtuti. Rtuť poškozuje vodní řasy i bezobratlé živočichy.

V půdě se rtuť nachází v stabilních organických složkách a neuvolňuje se, přesto bylo zaznamenáno zvýšení rtuti v některých obilovinách.

Zdrojem kontaminace rtuti jsou zpracování rud, zemědělství (fungicidy, herbicidy), elektrochemie, katalytické procesy, baterie, lékařství (dříve teploměry, zubní amalgán), spalování fosilních paliv, kouření [1].

2.2.8 Chrom

Obr. 10: Chrom, Cr [15]

2.2.8.1 Chemické a fyzikální vlastnosti

Chrom, též latinsky Chromium, je označen zkratkou Cr a je zařazen mezi přechodné kovy. Je umístěn v periodické tabulce prvků v periodě 4, 6.skupina. Chrom ve svém jádře obsahuje 24 protonů. Tvoří oxidační čísla I - VI. Struktura elektronového obalu je $[Ar]3d^5\ 4s^1$. Relativní atomová hmotnost 51,9961. Hustota 7,19 g/cm^3 [5,6].

Chrom je v zemské kůře zastoupen v množství 122 ppm. To je srovnatelné s vanadem (136 ppm) a chlorem (125 ppm) [10].

2.2.8.2 Výskyt v přírodě a vliv na člověka

Chrom má široké pole průmyslové využití. Je esenciálním prvkem a většinou se vyskytuje ve stopovém množství. Nejčastěji se vyskytuje ve formě chromitého kationtu Cr^{3+}.

Šestimocný chróm Cr^{6+} je označen jako jeden z nejvýznamnějších kontaminantů životního prostředí, a to zejména atmosféry, ale i ostatních biotických složek. Je velmi mobilní, a to především v půdních vodách. Je klasifikován jako silně toxická látka a karcinogen způsobující rakovinu plic. Může mít dokonce i mutagenní účinky poškozující játra, ledviny a způsobuje vnitřní krvácení. Může být rovněž příčinou alergických reakcí projevující se jako dermatitida. Cr^{6+} je značně toxický pro rostliny, při jeho vysoké koncentraci dochází ke snížení úrodnosti půdy. Nedostává se však do pletiv rostlin, ale zůstává v kořenovém balu; z toho důvodu se chrom neakumuluje v potravním řetězci.

Některé organické látky s redukčními účinky jsou schopny nebezpečný šestimocný chróm redukovat na méně nebezpečný třímocný chróm.

Chrom můžeme nalézt v některých druzích koření, nerafinovaném cukru a masu. Malá množství byla nalezena v rybách, ovoci a rostlinných olejích.

Zdroje kontaminace jsou chemický průmysl, pigmenty do barev, ochranné prostředky na dřevo, zpracování kůže, výroba cementu, pokování, slitiny, spalování fosilních paliv [1].

2.2.9 Nikl

Obr. 11: Nikl, Ni [16]

2.2.9.1 Chemické a fyzikální vlastnosti

Nikl, též latinsky Niccolum, je označen zkratkou Ni a je zařazen mezi přechodné kovy. Je umístěn v periodické tabulce prvků v periodě 4, 10.skupina. Nikl ve svém jádře obsahuje 28 protonů. Tvoří oxidační čísla I - IV. Struktura elektronového obalu je $[Ar]3d^8\ 4s^2$. Relativní atomová hmotnost 58,6934. Hustota 8,908 g/cm^3 [5,6].

Nikl je sedmým nejrozšířenějším přechodným kovem a dvacátým druhým prvkem co do obsahu v zemské kůře (99 ppm) [10].

2.2.9.2 Výskyt v přírodě a vliv na člověka

Nikl má výrazné toxické účinky na lidský organismus, a to především ve sloučeninách s chloridem, dusičnanem, fosforečnanem nebo síranem. Zejména pak malé částečky niklu ze zpracování niklových či poniklovaných součástí mohou být příčinou vzniku rakovin plic, nebo rakoviny nosní a krční sliznice. Kontakt s pokožkou může vyvolat chronické ekzémy, ty mají pak za následek poškození srdečního svalu, ledvin a centrálního nervového systému.

Ženy jsou všeobecně vnímavější na expozici niklem než muži. Velkým zdrojem niklu v těle můžou být poniklované hlavy umělých kloubů a kouření.

Nikl zasahuje všechny složky abiotického prostředí jako kontaminační složka. Kontaminace mořských vod nebývá tak problematická, vodní řasy a bezobratlí kumulují tento kov více než ryby. Sladkovodní organismy jsou na nikl citlivější než jejich mořští protějšci.

Znečištění půdy niklem bývá závažnější oproti vodám a má velký negativní důsledek na společenství rostlin. Jde zejména o lokality, kde se s niklem manipule ve větší míře, jako hutě a rafinérie. V okolí těchto průmyslových areálů dochází k devastaci přirozené vegetace.

Zdroje kontaminace jsou úprava rud, rafinerie, baterie, pokování, slitiny, kosmetické přípravky (šampón, lak na vlasy), kouření [1].

2.2.10 Baryum

Obr. 12: Síran barnatý, $BaSO_4$ [17]

2.2.10.1 Chemické a fyzikální vlastnosti

Baryum, též latinsky Barium, je označeno zkratkou Ba a je zařazeno mezi kovy alkalických zemin. Je umístěno v periodické tabulce prvků v periodě 6, 2.skupina. Baryum ve svém jádře obsahuje 56 protonů. Tvoří oxidační číslo II. Struktura elektronového obalu je [Xe]6s2. Relativní atomová hmotnost 137,327. Hustota 3,51 g/cm^3 [5,6].

Baryum je v zemské půdě zastoupeno v množství 390 ppm. V celkovém žebříčku je čtrnáctým nejrozšířenějším prvkem v půdě [7].

2.2.10.2 Výskyt v přírodě a vliv na člověka

Baryum se v přírodě nejčastěji vyskytuje ve sloučeninách síranů a uhličitanů. Tento těžký kov vstupuje do koloběhu životního prostředí nejčastěji zvětráváním hornin a také antropogenním znečištěním. Setrvání barya v prostředí záleží na formě jeho sloučeniny a na rozpustnosti ve vodě.

Účinky barya na lidský organismus jsou úzce spojeny s rozpustností sloučeniny barya ve vodě nebo v kyselinách žaludku. Sloučeniny síranů barya jsou všeobecně málo rozpustné, a tak jsou v medicíně používány jako kontrastní látka při rentgenové diagnostice. Uhličitany barya jsou rozpustné a mají odpovídající efekt na organismus.

Příjem barya ve vodě může způsobit srdeční arytmie, paralýzu, zvracení, křeče, průjem, problémy s dýcháním, pokles nebo nárůst krevního tlaku, znecitlivění tváří a svalovou slabost. Byly zaznamenány případy úmrtí spojené s příjmem vysoké koncentrace barya.

Zvýšenému výskytu barya jsou vystaveni lidé především v pracovním prostředí. Vstup do organismu je nejčastěji přes plíce, ale může být i přes kůži. Chloridy barya, díky vyšší rozpustnosti, vstupují do krevního řečiště snadněji než například sírany. U pracovníků s expozicí barya z ovzduší byla zjištěna benigní pneumokonióza. Po ukončení expozice barya na lidský organismus, lze v lidském těle nalézt vyšší koncentrace barya v plicích, kostech a zubech.

Vliv barya na živočichy je málo prozkoumán. Baryum není považováno za karcinogenní látku u lidí a zvířat při požití s vodou. Není známo, že by děti byly více citlivé na toxicitu barya než dospělí jedinci. Baryum se z těla vylučuje močí a stolicí.

Sírany barya – výroba cihel, dlaždic, skla a gumy, kontrastní látka při rentgenových vyšetřeních.

Sloučeniny barya (uhličitany, chloridy, hydroxidy) – se užívají při výrobě keramiky, jedů na hmyz a hlodavce, aditiv v olejích a palivech, maziv, tmelů, v papírenském průmyslu, při rafinaci cukru, při rafinaci olejů, při úpravě vápence [18].

2.3 Odpadové hospodářství

Mezi jedny z největších zdrojů znečištění těžkými kovy se řadí odpady. Zdrojem odpadu v lidské společnosti je jakákoliv výrobní či spotřební činnost. Z těchto činností vznikají vedlejší produkty, tedy odpad. Odpadové hospodářství řeší několik druhů vzniklých odpadů a mezi nejproblémovější patří nebezpečné odpady. Takové vedlejší produkty si dále vyžadují

zvláštní zacházení. Hospodářství, které se zaobírá odpadem, zahrnuje široké spektrum činností. Obecně je snaha předcházet vzniku „nadbytečného“ odpadu, nebo ho v co největší míře dále využívat. Takovou činnost nazýváme recyklace. Jedná se o výrobu druhotných materiálů, využití odpadu pro získání energii, či biologické zpracování odpadu. Nejméně je podporované skládkování odpadů. V rámci ukládání odpadu na skládky je potřeba dále řešit rekultivaci a sanaci skládek i jejich údržbu [19].

V rámci odpadového hospodářství se řeší i problematika odpadních kalů. Tyto složky vznikají v procesu čištění komunálních i průmyslových vod a jsou tedy nedílnou součástí antropogenně vytvořených odpadních látek. V kalech po čištění odpadních vod se nalézá celá řada těžkých kovů. Dříve byly kaly pro své hnojivé účinky a pozitivní vliv na zemědělskou půdu využívány jako hnojiva. Dnes však dochází k postupnému snižování využívání těchto kalů z důvodu předcházení kontaminace orné půdy [20].

2.3.1 Odpadové hospodářství v České republice

Na území České republiky spadá odpadové hospodářství do kompetence Ministerstva životního prostředí a je legislativně opřeno v zákonech:

- Zákon č. 541/2020 Sb., o odpadech,
- Zákon č. 477/2001 Sb., o obalech.

Zákon o odpadech dělí odpad na dvě základní kategorie, a to na nebezpečný odpad a ostatní odpad. Zařazování odpadů dle kategorie a druhu probíhá podle vyhlášky č. 8/2021 Sb., o Katalogu odpadů a posuzování vlastností odpadů (dále: Katalog odpadů) [21].

V rámci této vyhlášky je zakotven způsob dělení odpadů a posuzování jejich vlastností. Různě druhy odpadu lze zařadit do Katalogu odpadů, ten ukládá každému specifickému odpadu kódové označení. Nebezpečné vlastnosti odpadů jsou ve vyhlášce označeny zkratkou „HP“ (Hazardous properties) [22], např.:

- HP 9 – Odpad infekční
- HP 14 – Opad ekotoxický
- HP 15 – Odpad schopný vykazovat při nakládáním s ním některou z nebezpečných vlastností, které v době vzniku neměl.

V různých evropských zemích (především členské státy Evropské unie) byly vyvinuty zkoušky pro charakterizaci a posouzení složek, které mohou být vyluhovány z odpadů. Hlavním mechanismem chování je schopnost uvolnění chemických látek při kontaktu odpadu

s vodou. To představuje možné riziko pro životní prostředí. V rámci EU byly vytvořeny technické normy pro zkoušku vyluhovatelnosti odpadu [23]:

- ČSN EN 12457-1 Charakterizace odpadů – Vyluhováním – Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů – Část 1: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 2 l/kg pro materiály s vysokým obsahem sušiny a zrnitostí menší než 4 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ní)
- ČSN EN 12457-2 Charakterizace odpadů – Vyluhováním – Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů – Část 2: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály s vysokým obsahem sušiny a zrnitostí menší než 4 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ní)
- ČSN EN 12457-3 Charakterizace odpadů – Vyluhováním – Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů – Část 3: Dvoustupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 2 l/kg a 8 l/kg pro materiály s vysokým obsahem sušiny a zrnitostí menší než 4 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ní)
- ČSN EN 12457-4 Charakterizace odpadů – Vyluhováním – Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů – Část 4: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ní)

Limitní hodnoty koncentrací škodlivin ve výluhu odpadu pro posuzování nebezpečné vlastnosti odpadů HP 15 (příloha č. 2 k vyhlášce č. 8/2021 Sb.) jsou uvedeny v tabulce 1.

Tab. 1: Hodnoty limitních koncentrací ve výluhu pro hodnocení nebezpečné vlastnosti HP 15 [22]

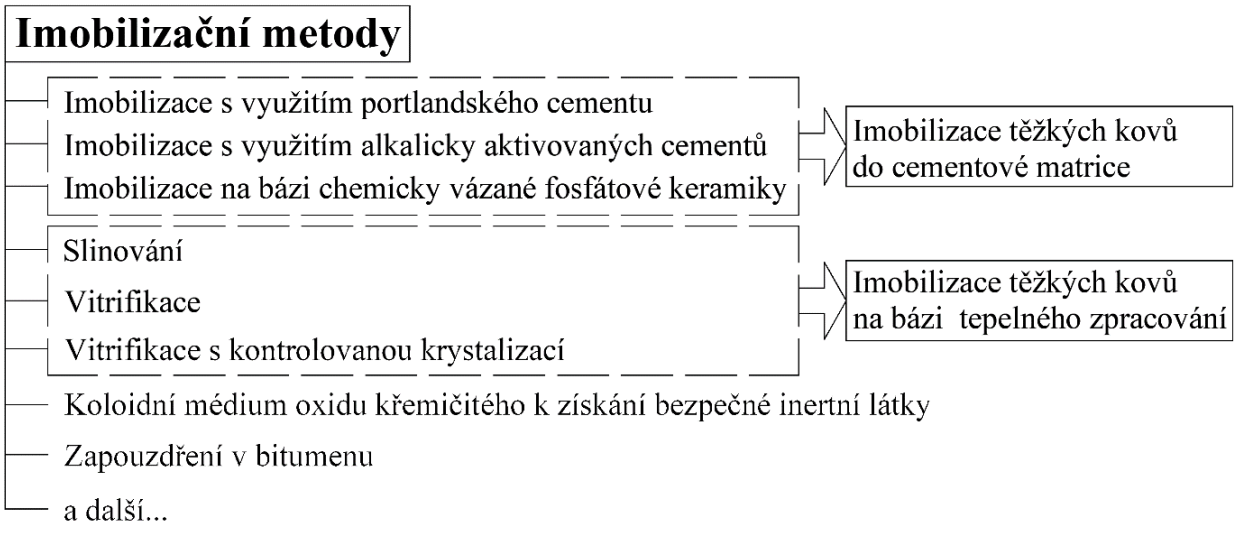
Ukazatel	Jednotka	Limitní hodnota
PH		5,5-13
RL (rozpuštěné látky)	mg/l	8000
Fluoridy	mg/l	30
As	mg/l	2,5
Ba	mg/l	30
Cd	mg/l	0,5
Cr celkový	mg/l	7
Cu	mg/l	10
Hg	mg/l	0,2
Ni	mg/l	4
Pb	mg/l	5
Sb	mg/l	0,5
Se	mg/l	0,7
Zn	mg/l	20
Mo	mg/l	3
B	mg/l	90
Jednosytné fenoly	mg/l	100

Těžké kovy definuje vyhláška 8/2021 Sb. v § 2, odstavci b) takto: *„Těžkým kovem je jakákoli sloučenina antimonu, arsenu, kadmia, chromu (VI), mědi, olova, rtuti, niklu, selenu, telluru, thalia a cínu, včetně těchto látek v kovové podobě, pokud jsou klasifikovány jako nebezpečné látky“* [22].

2.4 Imobilizace těžkých kovů

Část pevného odpadu je označována jako nebezpečný odpad z důvodu výskytu vyluhovatelných těžkých kovů. Jedná se o odpady jako jsou metalurgické strusky, galvanický kal, koželužský kal, popel ze spaloven tuhého komunálního odpadu. Na rozdíl od organického odpadu, který lze lehce odstranit, jsou tyto odpady perzistentní (stálé) a těžké kovy v nich obsažené nelze zničit. Proto je nutností s takovými odpady správně nakládat, pokud by tomu tak nebylo, docházelo by k uvolňování nebezpečných látek a sekundárnímu znečištění přírodního prostředí.

Imobilizace těžkých kovů je jednou z možností řešení tohoto problému. Tato technologie umožňuje snížit potenciální migraci těžkých kovů změnami fyzikálních a chemických vlastností odpadů. Během posledních desetiletí bylo vyvinuto mnoho typů imobilizačních metod. Některé z nich jsou schematicky rozebrány na obrázku č. 13 [24].



Obr. 13: Rozdělení různých metod imobilizace těžkých kovů [24]

2.4.1 Imobilizace těžkých kovů do cementové matrice

Nebezpečný odpad je smíchán s cementovými materiály, které po zatuhnutí a ztvrdnutí chemicky a fyzikálně váží odpad do formy se strukturální integritou a dlouhodobou životností. Výsledkem je zabránění vyluhování těžkých kovů a snížení enviromentálních rizik. Pro tuto metodu se využívají zejména portlandské cementy, alkalicky aktivovaná pojiva a chemicky vázaná fosfátová keramika [24].

2.4.1.1 Imobilizace s využitím portlandského cementu

V této metodě imobilizace se využívá portlandského cementu jako primárního pojiva. Poprvé byl tento způsob využit v oblasti jaderného odpadu. Díky dobrému pochopení fyzikálních a chemických vlastností cementu je tato metoda jednou z nejvyužívanějších k zabezpečení nebezpečných odpadů.

Pevné odpady mohou v cementové matrici fungovat jako agregáty nebo částečně reagovat s ostatními složkami cementu. Problematickou může být skutečnost, že různé složky odpadu mohou narušovat proces hydratace cementové matrice. Dalším problémem je poměrová nestálost jednotlivých složek odpadu a uzpůsobení cementové receptury těmto požadavkům. Také se uvádí, že některé složky odpadu mohou mít i škodlivé účinky na již vytvrzený cement, jako jsou například sírany. To vše poté zhoršuje proces imobilizace a požadované dlouhodobé vlastnosti výsledného solidifikátu [24].

2.4.1.2 Imobilizace s využitím alkalicky aktivovaných cementů

Jedná se o alternativu k portlandskému cementu. Tento způsob se ukázal jako možné řešení s nakládáním nebezpečného odpadu od 90.let 20.století. Řadu materiálů obsahujících oxid křemičitý a oxid hlinitý lze alkalicky aktivovat. Tuto specifickou vlastnost lze často nalézt u vysokopecní strusky, metakaolinu a popílků ze spalování uhlí. Alkalicky aktivovaná struska a geopolymer jsou dva systémy tohoto způsobu imobilizace; rozdíl je ve složení vstupních materiálů.

Alkalicky aktivovaná struska vzniká reakcí mezi alkalickým roztokem a materiálem bohatým na Ca-Si. Výsledným produktem je C-S-H gel, fáze stejná jako u klasického cementu. Geopolymer vzniká reakcí mezi alkalickými roztoky a materiály bohatými na křemík a hliník. Geopolymer je považován za potenciální dobrý imobilizační systém díky své malé propustnosti, dlouhodobé životnosti a odolnosti proti působení kyselin [24].

2.4.1.3 Imobilizace na bázi chemicky vázané fosfátové keramiky

Fosfátová keramika vzniká reakcí mezi kyselým fosfátovým roztokem a málo rozpustným alkalickým oxidem. Když se tyto dva materiály smíchají, oxidy jsou disociovány v roztoku kyselého fosforečnanu a je zahájena takzvaná acidobazická reakce (reakce mezi kyselinou a zásadou). Výsledným produktem je keramický výrobek, který se vyznačuje rychlým tvrdnutím, silnou přilnavostí a výbornými mechanickými vlastnostmi, což z něj činí ideální matrici pro imobilizaci kontaminantů s obsahem těžkých kovů [24,25].

2.4.2 Imobilizace na bázi tepelného zpracování

Vitrifikace, slinování a vitrifikace s kontrolovanou krystalizací jsou tři způsoby tepelné imobilizace. Tyto procesy fungují na principu tavení, respektive slinování za vysokých teplot. Po této úpravě se nebezpečný odpad přemění na ekologicky stabilní odpadní formy jako je sklo či keramika. Vysoký bod tání výsledných produktů implikuje nízký difúzní koeficient většiny prvků při teplotě okolí; tudíž tyto produkty vykazují velmi dobrý imobilizační efekt a jsou rovněž považovány za odolné vůči korozi.

Výsledkem je inhibice těžkých kovů a zabránění jejich vyluhování.

Při procesu slinování je odpad zahříván do okamžiku, kdy dojde k přeměně jednotlivých složek na kompaktní keramický materiál. Teplota procesu se pohybuje okolo 900 °C až 1000 °C, pod bodem tání odpadů.

Vitrifikace (přeměny na sklo) se dosahuje přimícháním sklotvorné látky, zahříváním směsi až po její zkapalnění a následným chlazením pro získání amorfního homogenního skla. Tento proces probíhá při 1000 °C až 1500 °C. Komunální odpady bývají bohaté na oxid křemičitý a hlinitý, nepotřebují tak k vitrifikaci žádné další sklotvorné přídavné látky.

V posledních letech dochází k využívání vitrifikovaného odpadu k výrobě sklokeramiky. Sklokeramika je jemnozrnný polykrystalický materiál, který se vyrábí řízenou krystalizací. Sklokeramika může být využita jako stabilní forma k imobilizaci některých odpadů, jako je odpad z flotace mědi, popel ze spaloven komunálního odpadu nebo nebezpečného kalu.

Obecně, vysoká teplota ohřevu při tepelné imobilizaci má dopad na enviromentální a ekonomickou proveditelnost. Vyšší teploty ohřevu vyžadují více energie a s tím souvisí i vyšší produkce CO_2. Slinování probíhá při nižších teplotách než vitrifikace, a tak je ekonomičtější i ekologičtější variantou tohoto způsobu imobilizace. Přesto žádná z těchto metod není v současné době ekonomicky životaschopná. Řešením tohoto problému by mohlo

být využití výsledného vitrifikovaného produktu do výroby sklokeramiky a jeho přeměna na prodejné produkty [24].

2.5 Hořečnato-fosfátové pojivo

Hořečnato-fosfátové pojivo, anglicky magnesium-phosphate cement (MPC), je známo jako chemicky vázaná fosfátová keramika. Je ekologickou variantou pro tradiční portlandský cement a má široké pole využití nejen ve stavebnictví [26].

Nespornou výhodou MPC je schopnost MgO (magnesitu) absorbovat CO_2 z atmosféry, to pak vede k uhlíkově neutrálnímu pojivu.

MPC je druh pojiva s chemickou vazbou tvořenou reakcí mezi fosfátem a mrtvě páleným magnesitem. Důležitým aspektem pro MPC jsou jeho výhody oproti klasickým pojivům: rychlý hydratační proces, vysoké počáteční pevnosti, rychlé tuhnutí i při velmi nízkých teplotách, vynikající odolnost vůči mrazu a oděru, nízké smrštění, ohnivzdornost, nízký koeficient tepelné roztažnosti. Díky svým přednostem je dnes používán i pro stabilizaci toxických látek a jaderných odpadů [27].

2.5.1 Mrtvě pálený oxid hořečnatý

Komerčně vyráběný oxid hořečnatý není přímo těžen ve formě periklasu, který je poměrně vzácný. Místo toho se MgO získává dvěma způsoby, a to suchou či mokrou cestou. Suchá cesta probíhá kalcinací magnesitu ($MgCO_3$). Ten musí být řádně rozmělněn a projít selekcí kvůli nečistotám jako jsou Fe_2O_3 a SiO_2. Mokrá cesta je technologicky mnohem komplikovanější. MgO se získává buď z vod bohatých na hořčík či z mořské vody. Samotná těžba poté probíhá přes řadu chemických procesů.

Získaný oxid hořečnatý, suchou i mokrou cestou, je nadále kalcinován při různých teplotách v závislosti na budoucímu použití. Zvýšením teploty při kalcinaci se snižuje povrch MgO, zvětšují se krystaly a v důsledku toho se snižuje jeho reaktivita. V technické literatuře se definuje kalcinace MgO takto [28]:

- Lehce pálený 700-1000 °C,
- Těžce pálený 1000-1500 °C,
- Mrtvě pálený 1500-2000 °C.

2.5.2 Fosfáty

Fosfáty neboli fosforečnany, jsou další nedílnou součástí MPC.

Tradičně bylo dříve MPC připravováno s dihydrogenfosforečnanem amonným ($NH_4H_2PO_4$). Tato reakce však uvolňuje značné množství plynného amoniaku, což vede k dalšímu znečištění přírodního prostředí a nepříjemnému zápachu. Takto připravené pojivo lze zkratkou popsat jako MAPC, kde „A“ představuje amoniak. MAPC poté tvoří strukturu takzvaného struvitu. Rovnice (1) zobrazuje tuhnutí MAPC:

$$MgO + NH_4H_2PO_4 + 5H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \quad (1)$$

Dnes se pro přípravu hořečnato-fosfátové keramiky používá dihydrogenfosforečnan draselný (KH_2PO_4), a výsledný produkt tvoří strukturu takzvaného K-struvitu. Takto připravené pojivo lze popsat zkratkou MKPC, kde „K“ reprezentuje draslík. V MKPC nevzniká při chemické reakci amoniak, jako je tomu u MAPC, a tak je šetrnější k životnímu prostředí. Navíc má stabilnější hydratační proces, který je způsoben nižší rozpustností fosforečnanu draselného. Rovnice (2) popisuje tuhnutí MKPC:

$$MgO + KH_2PO_4 + 5H_2O \rightarrow MgKPO_4 \cdot 6H_2O \quad (2)$$

MKPC má z chemického hlediska velmi silnou chemickou stabilitu, proto se používá pro imobilizaci těžkých kovů. Těžké kovy vchází do chemické reakce mezi MgO a fosfátem, vytváří fosforečnanové soli a tím se zlepšuje jejich chemická stabilita [26].

2.5.3 Retardéry

Obecně se retardéry využívají k řízení exotermických reakcí. Při smíchání MgO a fosfátu za přítomnosti míchací kapaliny proběhne velmi rychlá chemická reakce. V důsledku toho je nutné ovlivnit dobu tuhnutí a tvrdnutí kvůli dostatečné zpracovatelnosti. Dnes je nejpoužívanějším retardérem borax, dále jsou to trifosfát sodný, kyselina boritá, kyselina octová a nejpoužívanějším je borax.

Retardační mechanismus boraxu v MPC funguje na principu „filmu“. Z boraxu se v roztoku uvolňují ionty, které rychle reagují s kationty Mg^{2+} za vzniku sloučeniny, která pak kolem zrn MgO vytvoří ochranný film. Tento film pak výrazně zpomaluje reakci mezi MgO a fosfátem.

Borax, na rozdíl od zbylých retardérů, vytváří zásadité prostředí, které inhibuje hydratační reakci magnesitu, čím se opět sníží počáteční rychlost hydratační reakce. Další výhodou využití boraxu jako retardéru je fakt, že prakticky vůbec neovlivňuje konečné vlastnosti. Proto se borax stal nepostradatelnou součástí výroby MPC malt [26,27].

3 Experimentální část

Praktickou částí této bakalářské práce byl návrh složení, příprava a výroba zkušebních těles za použití hořečnato-fosfátového cementu, solí těžkých kovů, písku a vody. Na zhotovených vzorcích byly stanoveny základní materiálové, fyzikální a mechanické parametry a byla studována imobilizace těžkých kovů analýzou výluhů vyrobených vzorků. Pro tuto práci byly vybrány následující kovy: Ba, Pb a Zn.

3.1 Složky použité při přípravě zkušebních těles

3.1.1 Mrtvě pálený oxid hořečnatý

Mrtvě pálený MgO je nedílnou součástí hořečnato-fosfátového pojiva. Byl dodán Slovenským magnezitovým závod Jelšava, a.s. pod firemním označením DMB 88 ve formě magnezitu s obsahem 76,5 % hmotnostních MgO. Na obrázku č. 14 je znázorněn dodaný vzorek magnezitu.

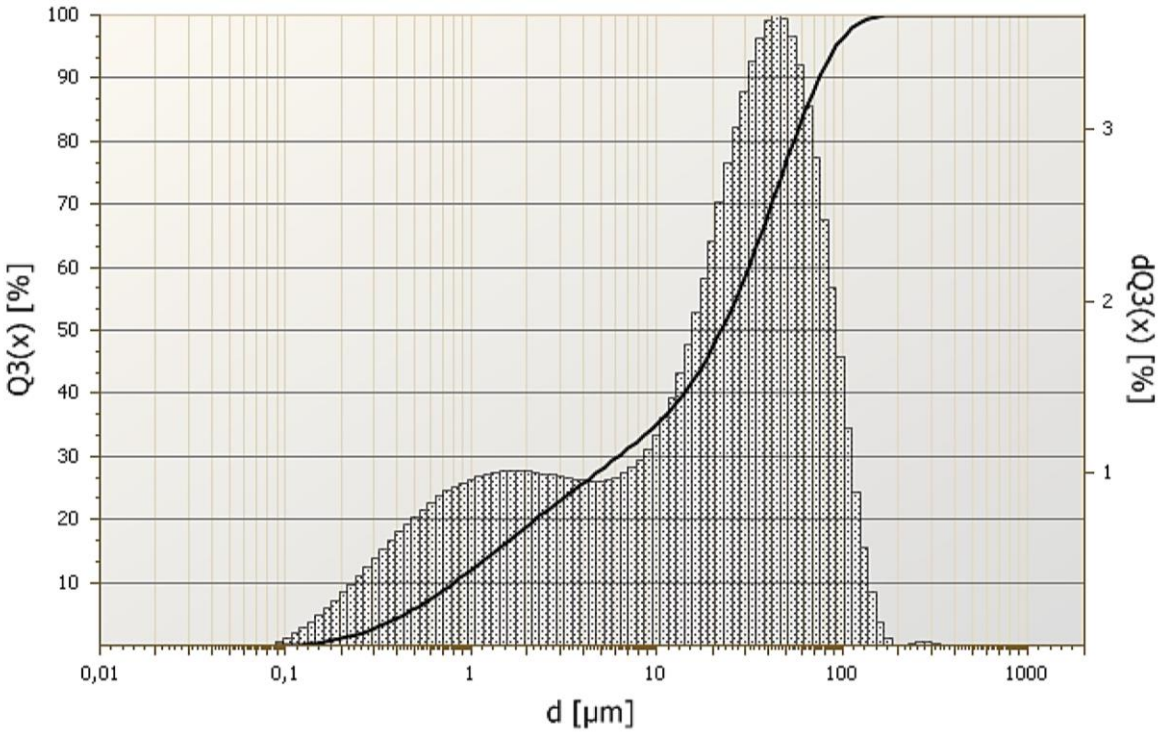
Obr. 14: Vzorek dodaného mrtvě páleného MgO, DMB 88 [autor]

Dále probíhalo mletí mrtvě páleného oxidu hořečnatého v laboratorním diskovém vibračním mlýnku LABOR-VM4 (Okresní podnik Přerov, Česká republika). Zde byl MgO vystaven 10 minutám kontinuálního mletí. Na obrázku č. 15 je znázorněn vzorek MgO po jeho úpravě v laboratorním mlýnku. Tabulka č. 2 obsahuje naměřené hodnoty hustoty matrice a měrného povrchu upraveného magnezitu a na obrázku č. 16 je distribuční křivka velikosti částic.

Obr. 15: Vzorek mrtvě páleného MgO po mletí [autor]

Tab. 2: Hustota matrice a měrný povrch mrtvě páleného MgO po úpravě

vzorek	ρ_m *(kg/m^3)*	měrný povrch *(m^2/kg)*
Magnezit	3759,9	3215,19



Obr. 16: Distribuční křivka mrtvě páleného MgO po úpravě

3.1.2 KH_2PO_4

Jako fosfát v hořečnato-fosfátovém pojivu byl použit dihydrogenfosforečnan draselný, který byl dodán firmou Lach-Ner, s.r.o. (Česká republika) v čistotě p.a. Jedná se o draselnou dihydrogensůl kyseliny fosforečné ve formě bílého hydroskopického prášku či krystalků (obrázek č. 17).

Obr. 17: Dihydrogenfosforečnan draselný, KH_2PO_4 [autor]

3.1.3 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

Borax je v záměsi použit jako retardér rychlé chemické reakce hořečnato-fosfátového pojiva a prodlužuje dobu zpracovatelnosti. Dodán firmou Lach-Ner, s.r.o. (Česká republika) v čistotě p.a. v podobě bílého prášku (obrázek č. 18).

Obr. 18: Dekahydrát tetraboritanu sodného neboli borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ [autor]

3.1.4 $ZnCl_2$

Chlorid zinečnatý byl dodán firmou Lach-Ner, s.r.o. (Česká republika) v čistotě p.a., ve formě bílého hydroskopického prášku nebo krystalků (obrázek č. 19).

Obr. 19: Chlorid zinečnatý bezvodný, $ZnCl_2$ [autor]

3.1.5 $Pb(NO_3)_2$

Dusičnan olovnatý byl dodán firmou Lach-Ner, s.r.o. (Česká republika) v čistotě p.a., ve formě bílého hydroskopického prášku nebo krystalků (obrázek č. 20).

Obr. 20: Dusičnan olovnatý, $Pb(NO_3)_2$ [autor]

3.1.6 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

Chlorid barnatý dihydrát byl dodán firmou Lach-Ner, s.r.o. (Česká republika) v čistotě p.a., ve formě bílého hydroskopického prášku nebo krystalků (obrázek č. 21).

Obr. 21: Chlorid barnatý dihydrát, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ [autor]

3.1.7 Voda

V záměsi byla použita voda z vodovodního řádu, která splňuje požadavky na vodu pitnou. Slouží jako vhodné prostředí pro reakci mezi fosfátem a mrtvě páleným MgO, umožňuje zpracovatelnost čerstvé směsi a byla zároveň využita pro rozpuštění solí těžkých kovů. Vodní součinitel W/C byl roven 0,25 a je vztažen k hmotnostnímu součtu MgO a KH_2PO_4, jak je patrné z tabulky č. 4

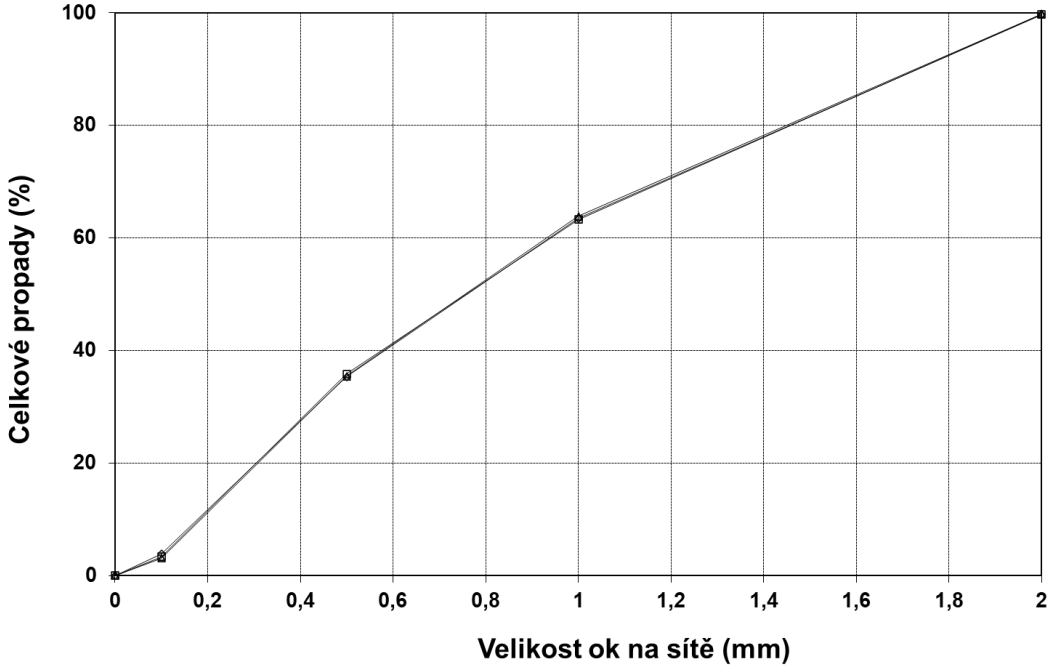
3.1.8 Písek

Pro přípravu maltové směsi byl použit písek o třech frakcích, a to PG1 (0-0,5 mm), PG2 (0,5-1 mm) a PG3 (1-2 mm), každý po 1/3 celkové hmotnosti (Filtrační písky s.r.o., Chlum u Doks). Hmotnostní poměr S/B je roven 1,0 a je vztažen k hmotnostnímu součtu MgO a KH_2PO_4. Na obrázku č. 22 jsou fotografie jednotlivých použitých frakcí písku. V tabulce č. 3 je sypná hmotnost ve stavu volně sypaném a setřeseném pro směs použitého písku a na obrázku č. 23 je křivka zrnitosti písku.

Obr. 22: Písek PG1 (vlevo), písek PG2 (uprostřed), písek PG3 (vpravo) [autor]

Tab. 3: Sypná hmotnost volně sypaná, sypná hmotnost setřesená

vzorek	volně sypaná *(kg/m^3)*	setřesená *(kg/m^3)*
PG1:PG2:PG3	1560,5	2015,6



Obr. 23: Křivka zrnitosti písku PG1:PG2:PG3

3.2 Výroba vzorků

Zkušební vzorky byly připraveny smícháním KH_2PO_4 a magnezitu jako hořečnato-fosfátové pojivo, dále s vodou v pitné kvalitě o poměru W/C = 0,25 k pojivu, boraxem v poměru 5 hm.% k pojivu, pískem v poměru S/B = 1 a solemi těžkých kovů v poměru 2,5 hm.% k pojivu pro každý jednotlivý kov. Vše je podrobně uvedeno v tabulce č. 4. Receptura byla připravena na základě literární rešerše.

Byly připraveny dvě záměsi s označením MPC REF a MPC TK. V případě první záměsi s označením MPC REF se jedná o referenční vzorek malty na bázi hořečnato-fosfátového pojiva. U druhé záměsi s označením MPC TK, písmena „TK“ označují přidané těžké kovy do hořečnato-fosfátového pojiva. Byly přidány 3 soli těžkých kovů: chlorid zinečnatý ($ZnCl_2$), dusičnan olovnatý ($Pb(NO_3)_2$) a chlorid barnatý dihydrát ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$).

Tab. 4: Složení MP malt

	magnezit	KH_2PO_4	$MgO+KH_2PO_4$	písek	voda	borax	$ZnCl_2$	$BaCl_2*2H_2O$	$Pb(NO_3)_2$
	m (g)								
MPC REF	843,10	272,00	917,00	917,00	458,60	91,70	0,00	0,00	0,00
MPC TK	843,10	272,00	917,00	917,00	458,60	91,70	95,59	81,56	73,31

Jednotlivé složky receptury podle tabulky č. 4 byly naváženy na laboratorních digitálních vahách. Postupně pak byly všechny složky vloženy do laboratorní míchačky (ELE International, USA), která je vyobrazena na obrázku č. 24. V první fázi byly do míchací nádoby vloženy suché složky, které se nechaly řádně promíchat 1 minutu. Poté byla přidána voda a směs byla v laboratorní míchačce míchána 1 min na I. rychlostní stupeň. Dále byla míchací nádoba vyjmuta z míchacího zařízení na 30 s a směs byla ručně promíchána tak, aby došlo k odlepení suchých částí složek směsi ode dna nádoby. Na závěr byla směs opět vložena do laboratorní míchačky a znovu promíchána 1 min na II. rychlostní stupeň.

V případě směsi s těžkými kovy, byly soli nejprve rozpuštěny v záměsové vodě a následně byly přidány do suché směsi. Na obrázku č. 25 je vidět připravovaná směs MPC REF.

Obr. 24: Laboratorní míchačka[autor]

Obr. 25: Příprava MP REF [autor]

Po domíchání byla čerstvá maltová směs uložena do formy pro 3 normové trámečky o rozměrech 40 × 40 × 160 mm. Použité formy jsou zobrazeny na obrázku č. 26.

Obr. 26: Formy pro zkušební trámečky [autor]

Před uložením směsi byla forma ošetřena silikonovým odformovacím olejem Siliconöl M1000 mittelviskos, 1000cSt (Carl Roth, Německo). Po uložení směsi do formy byla malta zhutněna 10 rázy na hutnicím stolku. Přebytek malty byl následně seříznut.

Zkušební tělesa byla po 24 hodinách odbedněna a následně 27 dní ošetřována v laboratoři při konstantní teplotě 23±2 °C a relativní vlhkosti 30±5 %. Na obrázku č. 27 jsou vyfoceny trámečky MPC REF a na následujícím obrázku č. 28 jsou trámečky MPC TK.

Obr. 27: Zkušební tělesa MPC REF [autor]

Obr. 28: Zkušební tělesa MPC TK [autor]

3.3 Popis prováděných zkoušek

3.3.1 Objemová hmotnost

Objemová hmotnost je definována jako hmotnost jednotkového objemu látky. To znamená, že objem je tvořen vlastní matricí tělesa spolu s dutinami a póry. Rovnice (3) definuje tento vztah:

$$\rho_v = \frac{m}{V} \tag{3}$$

kde

ρ_v je objemová hmotnost [kg/m^3],

m je hmotnost [kg],

V je celkový objem [m^3] [29].

U zkoumaných vzorků byla objemová hmotnost zjišťována gravimetricky. Měření bylo prováděno na vzorcích trámečků o rozměrech 40 × 40 × 160 mm, které byly po 28 dní

ošetřovány za ustálené teploty a vlhkosti, a následně byly vysušeny do konstantní hmotnosti. Pro zkoušku byla použita tři tělesa každé záměsi.

Měření probíhalo pomocí digitálního posuvného měřidla MarCal (Mahr, Německo) s přesností ±0,01 mm, ze tří měření byl následně vypočten jejich aritmetický průměr. Vzorky byly dále zváženy na laboratorní digitální váze PR Series (Ohaus, Švýcarsko) s přesností ±0,01 g.

Z těchto získaných údajů byly po dosazení do rovnice (3) vypočteny jednotlivé objemové hmotnosti zkoumaných vzorků.

Nejistota měření objemové hmotnosti je 1,4 %.

3.3.2 Hustota matrice

Hustota je definována jako hmotnost jednotkového objemu látky. Na rozdíl od objemové hmotnosti je hustota matrice počítána z objemu vlastní hmoty bez pórů a dutin. Rovnice (4) definuje tento vztah:

$$\rho_m = \frac{m}{V} \tag{4}$$

kde

ρ_m je hustota [kg/m^3],

m je hmotnost [kg],

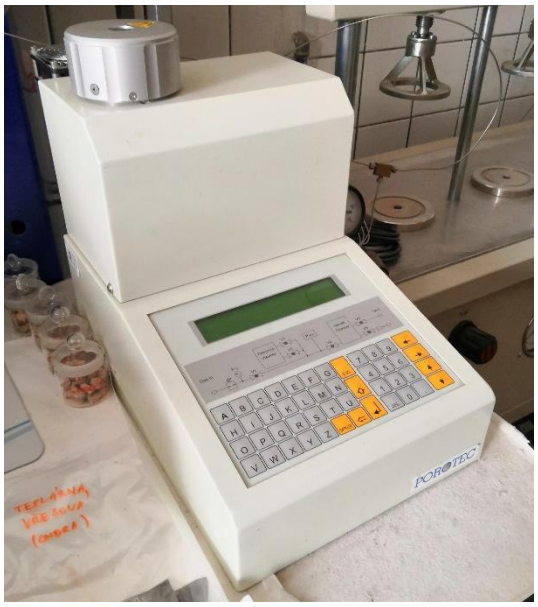
V je objem vlastní hmoty [m^3]

U zkoumaných vzorků byla hustota zkoumána pomocí plynové pyknometrie. Měření bylo provedeno na úlomcích vzorků z měření mechanických vlastností.

Tato metoda je založena na měření objemu inertního plynu, v tomto případě helia, který pronikne do struktury materiálu za specifického tlaku. Z rozdílu celkového objemu vzorku měřeného materiálu a objemu inertního plynu, který vyplňuje póry a dutiny materiálu, je poté stanovena hustota matrice [29]. K měření byl využit héliový pyknometr Pycnomatic ATC (Thermo Scientific, USA), který je na obrázku č. 29.

Hmotnost zkoumaných vzorků byla stanovena na laboratorní digitální váze Discovery (Ohaus, Švýcarsko) s přesností ±0,00001 g.

Nejistota měření hustoty héliovou pyknometrií je 1,2 %.



Obr. 29: Heliový pyknometr Pycnomatic ATC [autor]

3.3.3 Pórovitost

Celková pórovitost byla jako bezrozměrné číslo vypočítána z hodnot objemové hmotnosti a hustoty matrice příslušného materiálu dle rovnice (6):

$$\psi = (1 - \frac{\rho_v}{\rho_m}) * 100 \quad (6)$$

kde

Ψ je pórovitost [%],

ρ_v je objemová hmotnost zjištěná gravimetricky [kg/m^3],

ρ_m je hustota zjištěná pomocí héliového pyknometru [kg/m^3] [29].

Rozšířená kombinovaná nejistota stanovení pórovitosti je 3,5 %.

3.3.4 Zkouška pevnosti v tahu za ohybu

Zkouška pevnosti v tahu za ohybu byla provedena dle ČSN EN 12390-5 [30] na normových trámečcích v normovaném lisu, který splňuje podmínky zadaných požadavků v ČSN EN 12390-4, ve speciální zkušební stolici (ELE International, USA), do které je vzorek ukládán kolmo na směr hutnění. Pro každou studovanou záměs bylo měřeno 5 trámečků o rozměrech 40 × 40 × 160 mm po 28 dnech ošetřování.

Výsledkem měření je maximální síla *F*, které bylo dosaženo při přelomení zkušebního tělesa.

Pevnost v tahu za ohybu byla stanovena ze vztahu, který definuje rovnice (7):

$$f_{ct,fl} = \frac{3*F*l}{2*d_1*d_2^2} \quad (7)$$

kde

$f_{ct,fl}$ je pevnost v tahu za ohybu [MPa],

F je maximální zatížení [N],

l je vzdálenost mezi podpěrnými válečky [m],

d_1, d_2 jsou rozměry příčného řezu [mm] [30].

Nejistota měření pevnosti v tahu za ohybu je 1,4 %. Obrázek č. 30 zobrazuje uložení zkušebního tělesa do zkušební stolice.

Obr. 30: Zkušební stolice ELE International pro zkoušku pevnosti v tahu za ohybu [autor]

3.3.5 Zkouška pevnosti v tlaku

Zkouška pevnosti v tlaku byla provedena na rozlomených zkušebních trámečcích, které zbyly po zkoušce pevnosti v tahu za ohybu. Zkouška byla prováděna podle normy ČSN EN 12390-3 [32] v hydraulickém normovém lisu, který odpovídá normě ČSN EN 12390-4 [31], ve speciální zkušební stolici (ELE International, USA), kde byl zkušební vzorek normově zatěžován.

Při této zkoušce je důležitým faktorem zatěžovací plocha, na kterou lis vyvíjí potřebnou sílu. Výsledkem měření je maximální síla F, které bylo dosaženo při porušení zkušebního tělesa. Výpočetní vztah pro určení pevnosti v tlaku definuje rovnice (8) takto:

$$f_c = \frac{F}{A} \tag{8}$$

kde

f_c je pevnost v tlaku [MPa],

F je maximální zatížení při porušení [N],

A je průřezová plocha zkušebního tělesa, na kterou působí zatížení v tlaku [mm^2] [31].

Nejistota měření pevnosti v tlaku je 1,4 %. Obrázek č. 31 zobrazuje uložení zkušebního tělesa do zkušební stolice.

Obr. 31: Zkušební stolice ELE International pro zkoušku pevnosti v tlaku [autor]

3.3.6 Dynamický modul pružnosti

Na vysušených zkušebních tělesech ve tvaru trámečků byl stanoven Youngův dynamický modul pružnosti. K tomuto účelu byl použit přístroj Vikasonic (Schleibinger Gerate, Německo). Modul pružnosti je možno vyjádřit pomocí rychlosti šíření podélných zvukových vln ve hmotě.

Princip spočívá na měření doby prodlení mezi vysílačem a přijímačem mechanických kmitů, které procházejí skrz zkoumaný materiál.

Rovnice (9) definuje výpočet dynamického modulu pružnosti takto:

$$E = c^2 * \rho_v = \left(\frac{l}{t}\right)^2 * \frac{m}{V} \quad (9)$$

kde

E je dynamický modul pružnosti [GPa],

c je rychlost šíření podélných vln [m/s],

ρ_v je objemová hmotnost [kg/m^3],

l je délka [kg],

m je hmotnost [kg],

V je celkový objem [m^3] [29].

Nejistota měření dynamického modulu pružnosti je 2,3 %. Obrázek č. 32 zobrazuje probíhající měření dynamického modulu pružnosti.

Obr. 32: Měření dynamického modulu pružnosti přístrojem Vikasonic [autor]

3.3.7 Zkouška transportu kapalné vlhkosti

Na dvou zkušebních tělesech od každé záměsi byla zjišťována zkouška transportu kapalné vlhkosti. Na zkušebních tělesech byla provedena povrchová úprava dvousložkovou epoxidovou pryskyřicí od firmy Lach-Ner, s.r.o. (Česká republika) pro zajištění jednorozměrného transportu vlhkosti. Vzorky přibližně tvaru krychle byly na čtyřech stěnách upraveny tak, aby řezné plochy zůstaly čisté.

Po dostatečném vytvrzení pryskyřice byla tělesa neizolovanou stranou ponořena 2-3 mm do vody a současně zavěšena na váze, která snímala v určitých intervalech hmotnost zkušebních vzorků.

Na obrázku č. 33 je vyfocen průběh zkoušky.

Obr. 33: Zkouška transportu kapalné vlhkosti [autor]

Ze získaných hodnot byl získán kumulovaný obsah vody a následně byl určen absorpční koeficient dle rovnice (10):

$$A = tg(\propto) \tag{10}$$

kde

A je absorpční koeficient vody [kg/(m^{2}s$^{1/2}$)],

$tg(\alpha)$ je směrnice funkce kumulovaného obsahu vody v materiálu.

Následně byla určen sorptivita dle rovnice (11):

$$S = \frac{A}{\rho_{H2O}} \tag{11}$$

kde

S je sorptivita [m/s$^{1/2}$],

A je absorpční koeficient vody [kg/(m^{2}s$^{1/2}$)],

ρ_{H2O} je hustota vody [kg/m^3] [29].

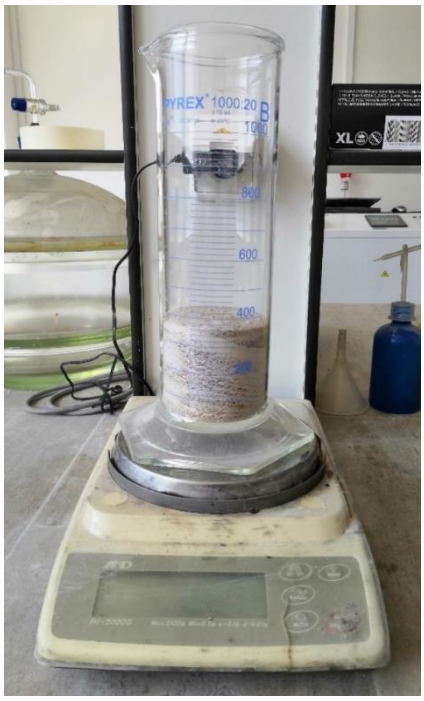
Kombinovaná nejistota měření pro absorpční koeficient vody je 2,3 %.

3.3.8 Sypná hmotnost

Sypná hmotnost je definována obdobně jako objemová hmotnost konzistentních materiálů, to znamená hmotnost jednotkového objemu látky. Objem látky je včetně pórů, dutin a mezer mezi jednotlivými zrny. Rozeznáváme dva typy sypné hmotnosti, a to ve stavu volně sypaném a setřeseném.

Zkouška sypné hmotnosti byla prováděna pro použitý písek v odměrném válci za postupného vsypávání. Poté se pomocí vibračního stolu vzorek setřásal až do ustálení objemu. K této zkoušce byl použit setřásací stůl VSB 15 (Brio hranice, Česká republika), kde se vzorek setřásal po dobu 30 s.

Na obrázku č. 34 je zobrazen průběh zkoušky pro zjištění volně sypané sypné hmotnosti.



Obr. 34: Zkouška volně sypané sypné hmotnosti [autor]

3.3.9 Zrnitost

Zrnitost, popisuje velikost a množství jednotlivých zrn v sypké látce. Vyjadřuje se vzájemným poměrem zrn jednotlivých velikostí. Poměr zrn se udává hmotnostně. Při určování zrnitosti rozdělujeme zrna směsi podle velikosti na skupiny zvané frakce, jejichž zastoupení popíšeme křivkou zrnitosti.

Zrnitost byla určována pro použitý písek pomocí prosévací zkoušky, kdy látku prosséváme normovanou sadou sít. Podíly m prošlé jednotlivými síty x_i se vyjádří v % celkové hmotnosti materiálu M. Tento vztah lze definovat pomocí rovnice (14) takto:

$$p_i = \frac{m_i}{M} * 100 \quad (14)$$

kde

p_i je hmotnostní procentuální podíl frakce [%],

m_i je hmotnost frakce [kg],

M je celková hmotnost všech frakci [kg].

Postupným sčítáním podílů p_i od nejmenší po největší použitou frakci a vynesení proti velikosti sít lze získat křivku zrnitosti [29].

K této zkoušce byla použita normovaná sada sít (Preciselekt, Česká republika) a setřásací stůl AS 200 (Retsch, Německo). Zkoumaný vzorek se nechal přesívat po dobu 10 minut a dále probíhalo vážení jednotlivých podílu frakcí. Na obrázku č. 35 je znázorněna probíhající zkouška zrnitosti.

Obr. 35: Zkouška zrnitosti [autor]

3.3.10 Měrný povrch

Střední velikost částic v sypké látce lze popsat také měrným (specifickým) povrchem. Měrným povrchem se rozumí celková povrchová plocha všech zrn jednotkového množství látky. Základní rozměr této veličiny je udáván v m^2/kg. Znalost měrného povrchu je nezbytná například při posuzování jemnosti mletí anorganických pojiv.

Při zkoumání měrného povrchu magnezitu byl využit automatický Blainův přístroj Harmony (Schneider Electric, Francie). Při měření měrného povrchu je důležité dodržet přesný postup pro vytvoření měřeného tělíska.

Na obrázku č. 36 je vidět použitý automatický Blainův přístroj.

Obr. 36: Automatický Blainův přístroj Harmony [autor]

3.3.11 Distribuce velikosti částic

Distribuce velikosti částic je dalším důležitým specifikem pro anorganická pojiva. Určuje zastoupení jednotlivých velikostí částic. Distribuci částic popisujeme kumulativní křivkou, která vyjadřuje frakci částic majících průměr menší/větší než je odpovídající hodnota.

Pro zjištění velikosti jednotlivých zrn použitého pojiva (magnezitu) byla použita laserová difrakce. Tato metoda je založena na rozptylu laserového záření. Jednotlivý tvar zrn se zjednodušuje na tvar koule o daném průměru [33].

Pro tuto analýzu byl použit přístroj Analysette 22 (Fritsch, Německo), který je vyobrazen na obrázku 37.

Obr. 37: Laserová difrakce Analysette 22 [autor]

3.3.12 Vyluhovatelnost

Zkouška vyluhovatelnosti byla provedena na vysušených zbylých částech zkušebních trámečků. Výluhy byly připraveny v souladu s normou ČSN EN 12457-2 [36] při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg. Maximální velikost zrn byla 4 mm.

Při zkoušce vyluhovatelnosti byla použita voda destilovaná a dešťová (ze Středočeského kraje). V rámci požadavků vyhlášky č. 8/2021 Sb. [22] se používá pro přípravu výluhů destilovaná voda. V této práci byl výluh navíc připraven i s vodou dešťovou, která lépe odpovídá scénáři, při kterém by byl výsledný kompozit vystaven povětrnostním vlivům.

Vzorky byly připraveny pomocí laboratorní třepačky KS 501 digital (IKA-WERKE, Německo), vyobrazené na obrázku č. 38, která zajišťuje plynulé převracení analytu s rychlostí 200 otáček/min po dobu 24 hodin [23]. Jednotlivé výluhy ze zkušebních vzorků jsou zobrazeny na obrázku č. 39.

Obr. 38: Laboratorní třepačka KS 501 digital [autor]

Obr. 39: Výluhy [autor]

Výluhy byly analyzovány pomocí plamenové absorpční spektrometrie. Vzorek ve formě roztoku je přiváděn do plamene, kde dochází k atomizaci vzorku. Skrz plamen prochází proud světla o dané vlnové frekvenci. Útlum světla je pak úměrný koncentraci daného prvku.

Analýza byla prováděna na přístroji ICE 3000 SERIES AA Spectrometer (Thermo Scientific, USA), na obrázku č. 40.

Nejistota měření pro plamenovou spektrometrie je 1,0 %, při použití kyvety je nejistota měření do 10 %.

Obr. 40: ICE 3000 SERIES AA Spectrometer [autor]

3.3.13 pH

Pomocí stupnice pH určujeme, zda je daná látka kyselá, neutrální či zásaditá. Nabývá hodnot od 0 (kyselý) až po 14 (zásaditý), kde neutrální stav udává hodnota 7.

Pro měření pH byl využit přístroj pH/ION 340 (WTW, Česká republika) se sondou pH – Elektroda SenTix 21 (WTW, Česká republika). Měření pH bylo ve výluzích zjišťováno ihned po 24hodinové vyluhovací době. Na obrázku č. 41 je zachyceno měření pH roztoků.

Obr. 41: Měření pH pomocí přístroje pH/ION 340 a sondy pH – Elektroda SenTix 21 [autor]

3.3.14 Vodivost

Jedná se o schopnost látky vést elektrický proud. Tato veličina se používá jako přibližná míra koncentrace elektrolytů ve vodné matrici. K analýze byl použit přístroj pH/Cond 3320 (WTW, Česká republika) se sondou TetraCon 325 (WTW, Česká republika). Na obrázku č. 42 je zobrazenpoužitý přístroj. Měření probíhalo ihned po 24hodinové vyluhovací době.

Obr. 42: Přístroj pH/Cond 3320 se sondou TetraCon 325 [autor]

3.4 Výsledky měření a diskuse

Důležitým aspektem pro srovnání výsledků je forma přidaných těžkých kovů. Ty byly do matrice přidány v podobě jejich solí. To může způsobovat rozdílné výsledky v porovnání s těžkými kovy přidanými do matrice jako součást popílků či strusky. V tabulce č. 5 je uvedeno srovnání objemové hmotnosti, hustoty matrice a pórovitosti zkoumaných vzorků.

Tab. 5: Základní strukturní vlastnosti zkoumaných vzorků

vzorek	ρ_v *(kg/m^3)*	ρ_m *(kg/m^3)*	Ψ *%*
MPC REF	2247,8±31,5	2856±34,3	21,3±0,7
MPC TK	2229,5±31,2	2778,5±33,3	19,8±0,7

Přidání solí těžkých kovů do matrice žádným velkým způsobem neovlivnilo objemovou hmotnost. O něco větší vliv byl pozorován u výsledků měření hustoty matrice a pórovitosti. V porovnání s MP REF vykazovalo MP TK pokles hustoty matrice o 3 % a pórovitosti o 7 %.

Jak je jasně patrné z tabulky č. 6, přidání těžkých kovů zásadním způsobem ovlivnilo pevnosti připravených vzorků.

Tab. 6: Pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku, dynamický modul pružnosti

vzorek	$f_{ct,fl}$ *(MPa)*	f_c *(MPa)*	Ø E *(GPa)*
MPC REF	9,5±0,1	57,0±0,8	28,0±0,6
MPC TK	3,4±0,1	29,7±0,4	29,0±0,7

Pevnost v tlaku vzorku MPC TK poklesla o 48 % ve srovnání s referenčním vzorkem, v tahu za ohybu činil pak pokles pevnosti 64 % z referenčních hodnot.

Naměřené hodnoty jsou v souladu s výsledky publikovanými v literatuře. Obdobnou problematiku řešil ve svém článku Xing Cao a kol., kde se autoři v rámci teoretické části zabývali imobilizací dusičnanů těžkých kovů do MKPC malt. Ve výsledcích uvádí významný pokles pevnosti v tlaku oproti referenci. Důvodem degradace materiálu jsou podle autorů přímo těžké kovy, které vstupují do reakce pojiva a narušují výslednou krystalickou mřížku. Pevnosti ovlivňují nejen vybrané imobilizované těžké kovy, ale i jejich koncentrace v matrici [25]. Těžké kovy prakticky neovlivnily dynamický modul pružnosti.

V případě zkoušky transportu kapalné vlhkosti nebylo možné za 24 hodin zjistit maximální kapilární obsah nasycené vlhkosti. Absorpční koeficient byl určen z lineární částí měření nasákavosti, který se pohybovalo mezi 10 min a 2,5 hod. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce č. 7.

Tab. 7: Zkouška transportu kapalné vlhkosti

vzorek	A *(kg/(m²s^1/2))*	S *(m/s^1/2)*
MPC REF	0,009979	0,000010
MPC TK	0,004261	0,000004

Přidané těžké kovy v matrici snížily schopnost materiálu absorbovat vodu oproti referenčnímu měření. Absorpce se snížila o 57 % a sorptivita o 60 %. Takové chování podporuje schopnost imobilizace těžkých kovů v hořečnato-fosfátovém pojivu a brání vyluhování těžkých kovů ven z matrice.

Výsledky zkoumání pH a konduktivity výluhů jsou uvedeny v tabulce č. 8. Pro srovnání jsou uvedeny rovněž výsledky použité destilované a dešťové vody, které dosahovaly obvyklých hodnot. Snížené pH dešťové vody je způsobeno CO_2 z atmosféry.

Tab. 8: Hodnoty pH a konduktivity výluhů ze zkoumaných vzorků

měření	pH *(0-14)*	limitní hodnota pH *(5,5-13)*	konduktivita *(µS/cm)*
Destilovaná voda	7,00		6,0
Dešťová voda	6,41		31,2
MPC REF DEST	11,18	5,50<11,10<13,00	3800,0
MPC REF DEŠŤ	11,14	5,50<11,14<13,00	3780,0
MPC TK DEST	10,07	5,50<10,07<13,00	8280,0
MPC TK DEŠŤ	10,07	5,50<10,07<13,00	8280,0

Hodnoty pH referenčních vzorků i vzorků s těžkými kovy vyhovují limitům daným v příloze č. 2 k vyhlášce č. 8/2021 Sb. [22], z tohoto hlediska vzorky nevykazují nebezpečnou vlastnost H15.

Naměřené hodnoty konduktivity MPC TK v destilované i v dešťové vodě jsou stejné a v porovnání s referenčními vzorky výrazně vzrostly, což lze přisuzovat přítomnosti přidaných solí. Pro porovnání lze uvést limit pro konduktivitu pitné vody, který je stanoven vyhláškou

č. 70/2018 Sb. [34], a činí 1250 µS/cm. Problematickým zůstává fakt, že vysoké pH a relativně vyšší konduktivita byla naměřena nejen u vzorků obsahujících těžké kovy, ale i u referenčních vzorků. Z toho důvodu lze usuzovat, že vysoké hodnoty nezpůsobují jen těžké kovy, ale že může docházet i k částečné degradaci samotného hořečnato-fosfátového cementu.

V tabulkách č. 9-11 jsou uvedeny naměřené koncentrace vyluhovaných těžkých kovů z matrice. Ty jsou pak srovnány s limitními hodnotami podle přílohy č. 2 ve vyhlášce č. 8/2021 Sb. [22], která stanovuje maximální limity koncentrací ve výluhu pro hodnocení nebezpečné vlastnosti HP15. Tyto limity jsou pro sledované kovy stejné, jako limity uvedené v příloze č. 10 k vyhlášce č. 273/2021 Sb. [35] pro výluhy ze solidifikátu určeného k uložení na skládku skupiny S-ostatní odpad a S-nebezpečný odpad. Maximální koncentrace jednotlivých sledovaných kovů ve výluhu, pokud by nedošlo k žádné jejich imobilizaci do matrice, by byla 916,55 mg/l. V tabulkách č. 8-10 jsou uvedeny rovněž výsledky dosažené imobilizace, kdy je výsledná koncentrace pro jednotlivý kov v daném vzorku vztažena k jeho maximální teoreticky možné koncentraci.

Tab. 9: Koncentrace Pb ve výluzích ze zkoumaných vzorků

vzorek	Koncentrace Pb ve výluhu *(mg/l)*	Limit dle vyhlášky č.8/2021 Sb. *(mg/l)*	Dosažená imobilizace *(%)*
MPC REF DEST	0,0001±0,0001	5	-
MPC REF DEŠŤ	0,0435±0,0044	5	-
MPC TK DEST	1,4168±0,0142	5	99,85
MPC TK DEŠŤ	11,5676±0,1157	5	98,74

Tab. 10: Koncentrace Zn ve výluzích ze zkoumaných vzorků

vzorek	Koncentrace Zn ve výluhu *(mg/l)*	Limit dle vyhlášky č.8/2021 Sb. *(mg/l)*	Dosažená imobilizace *(%)*
MPC REF DEST	0,0749±0,0008	20	-
MPC REF DEŠŤ	0,0163±0,0002	20	-
MPC TK DEST	1,2551±0,0126	20	99,86
MPC TK DEŠŤ	10,4633±0,1046	20	98,86

Tab. 11: Koncentrace Ba ve výluzích ze zkoumaných vzorků

vzorek	Koncentrace Ba ve výluhu *(mg/l)*	Limit dle vyhlášky č.8/2021 Sb. *(mg/l)*	Dosažená imobilizace *(%)*
MPC REF DEST	0,0005±0,0001	30	-
MPC REF DEŠŤ	0,0365±0,0037	30	-
MPC TK DEST	2,4363±0,2436	30	99,73
MPC TK DEŠŤ	4,2788±0,4279	30	99,53

Z výsledků vyplývá vysoká schopnost zvoleného pojiva imobilizovat Pb, Zn a Ba, které byly do záměsové vody přidány ve velmi vysoké koncentraci 2,5 % hmotnosti pojiva. Imobilizace ve všech případech přesahovala 98 %. Jak je už z porovnání zřejmé, jedině koncentrace olova ve výluhu ze vzorku MPC TK v dešťové vodě by nesplnila parametry pro ostatní odpad, případně pro odpad, který lze uložit na skládce S-ostatní odpad či S-nebezpečný odpad. Těžké kovy jsou přirozenou součástí zemské kůry (viz. kapitola 2.2.1 až 2.2.10), proto i nepatrné množství těžkých kovů je obsaženo v referenčních vzorcích.

3.5 Závěr

Cílem mé bakalářské práce bylo otestovat schopnost hořečnato fosfátového pojiva imobilizovat těžké kovy a současně shrnout problematiku, jakým způsobem ovlivňují přidané těžké kovy mechanicko-fyzikální vlastnosti výsledného materiálu. Součástí experimentální části této práce bylo vytvoření hořečnato fosfátových těles s vybranými těžkými kovy a porovnání těchto zkušebních těles oproti referenci.

V první části mé bakalářské práce jsem provedl rešerši nejvýznamnějších těžkých kovů a jejich dopad na ekosystém, zdravotní důsledky pro lidské tělo a rovněž jsem zmínil nejvýznamnější průmyslová odvětví, která těžké kovy používají. Součástí rešerše je i současná problematika nakládání s odpady v České republice a legislativní zakotvení manipulace s odpadním materiálem. Jako poslední součást teoretické části je popis hořečnato fosfátového pojiva.

V rámci experimentální části jsem se zabýval výrobou zkušebních těles a zkoumání výsledných parametrů. Bylo zjištěno, že těžké kovy mají zásadní vliv na celou řadu výsledných vlastností materiálu. Získané výsledky jsou do jisté míry ovlivněny formou těžkých kovů, které byly do matrice přidány v podobě svých rozpustných solí, a ne jako součást odpadního materiálu.

Závěrem této práce bylo vystavit zkušební tělesa vyluhovacím metodám a zjistit míru imobilizace těžkých kovů, chemické vlastnosti výluhů a porovnat výsledky s legislativou. Hořečnato fosfátové pojivo se ve výsledku ukázalo jako vhodný materiál pro imobilizaci těžkých kovů, kdy míra imobilizace se pohybovala kolem 99 %.

Tato problematika si vyžaduje další výzkum, jehož hlavním úkolem bude mimo jiné nalézt vhodné poměry pojiva a solidifikovaného materiálu s obsahem těžkých kovů, tak aby se docílilo bezpečné imobilizace v matrici, ale zároveň byl využit veškerý potenciál hořečnato fosfátového pojiva.

Literatura

[1] Zdeněk KAFKA a Jana PUNČOCHÁŘOVÁ. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. Chemické listy [online]. 28.1.2002, (96), 611-617 [cit. 2022-11-28]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2002_07_05.pdf

[2] Andreas HEINTZ, Guido REINHARDT a Josef ŠOBR. Chemie a životní prostředí. První. Braunschweig: Fridr. Vieweg, 1991. ISBN 3528163496.

[3] Riyam N. KHALEF, Amal I. HASSAN a Hosam M. SALEH. Environmental Impact and Remediation of Heavy Metals: Heavy Metal's Environmental Impact [online]. 2.4.2022, (299) [cit. 2023-05-08]. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.103907

[4] Přispěvatelé Wikipedie, Olovo [online], Wikipedie: Otevřená encyklopedie, c2023, Datum poslední revize 16. 03. 2023, 16:04 UTC, [citováno 27. 03. 2023] https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Olovo&oldid=22550216

[5] Jiří VACÍK, Jana BARTHOVÁ, Josef PACÁK, Bohuslav STRAUCH, Miloslava SVOBODOVÁ a František ZEMÁNEK. Přehled středoškolské chemie. Druhé. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1993. ISBN 80-04-26388-7.

[6] Periodická tabulka: Mendělejevova periodická soustava prvků [online]. [cit. 2022-11-28]. Dostupné z: http://www.prvky.com/periodicka-tabulka.html

[7] N.N. GREENWOOD, A. EARNSHAW, B. DUŠEK, J. HRADILOVÁ, F. JURSÍK, M. KRÁL, J. PLEŠEJ a K. VOLKA. Chemie prvků: svazek 1. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.

[8] Přispěvatelé Wikipedie, Arsen [online], Wikipedie: Otevřená encyklopedie, c2023, Datum poslední revize 13. 01. 2023, 14:00 UTC, [citováno 27. 03. 2023] https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Arsen&oldid=22337400

[9] Selen [online]. [cit. 2023-03-27]. Dostupné z: https://www.chemickeprvky.cz/prvek/se/

[10] N.N. GREEWOOD, A. EARNSHAW, B. DUŠEN, J. HRADILOVÁ, F. JURSÍK, M. KRÁL, J. PLEŠEK a K. VOLKA. Chemie prvků: svazek 2. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.

[11] Přispěvatelé Wikipedie, Měď [online], Wikipedie: Otevřená encyklopedie, c2023, Datum poslední revize 19. 02. 2023, 19:11 UTC, [citováno 27. 03. 2023] https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=M%C4%9B%C4%8F&oldid=22464333

[12] Přispěvatelé Wikipedie, Zinek [online], Wikipedie: Otevřená encyklopedie, c2023, Datum poslední revize 20. 11. 2022, 18:25 UTC, [citováno 27. 03. 2023] https://cs.wikipedia.org/wiki/Zinek

[13] Přispěvatelé Wikipedie, Kadmium [online], Wikipedie: Otevřená encyklopedie, c2021, Datum poslední revize 30. 12. 2021, 11:03 UTC, [citováno 27. 03. 2023] https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Kadmium&oldid=20773064

[14] Přispěvatelé Wikipedie, Rtuť [online], Wikipedie: Otevřená encyklopedie, c2022, Datum poslední revize 2. 3. 2023, 09:09 UTC, [citováno 27. 03. 2023] https://cs.wikipedia.org/wiki/Rtu%C5%A5

[15] Přispěvatelé Wikipedie, Chrom [online], Wikipedie: Otevřená encyklopedie, c2022, Datum poslední revize 15. 12. 2022, 11:15 UTC, [citováno 27. 03. 2023] https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Chrom&oldid=22224373

[16] Přispěvatelé Wikipedie, Nikl [online], Wikipedie: Otevřená encyklopedie, c2023, Datum poslední revize 3. 01. 2023, 12:25 UTC, [citováno 27. 03. 2023] https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Nikl&oldid=22294683

[17] Přispěvatelé Wikipedie, Baryum [online], Wikipedie: Otevřená encyklopedie, c2022, Datum poslední revize 6. 08. 2022, 10:13 UTC, [citováno 27. 03. 2023] https://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Baryum&oldid=21561837

[18] Lukáš KRUPIČKA. Baryum [online]. 15.3.2015 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: https://www.khslbc.cz/odbory/hok/Baryum.pdf

[19] Mečislav KURAŠ. Odpady a jejich zpracování. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor, 2014. ISBN 978-80-86832-80-7.

[20] Vladana GOTVALDOVÁ. Limitní hodnoty ekotoxikologicky významných anorganických složek půd a kalů. In: CIBULKA, J., J. LENER, P. BERAN, P. NĚMEC, I. JANOUŠEK, Z. ČÍŽEK, V. GOTVALDOVÁ a K. BIČOVSKÝ. Těžké kovy: Sborník referátů. Aktuální ekologické otázky E'92. Dotisk. Praha: BIJO, 1993, s. 65-76

[21] Zákon 541/2020 Sb.: o odpadech.

[22] Vyhláška č. 8/2021 Sb. o Katalogu odpadů a posuzování vlastností odpadů (Katalog odpadů)

[23] ČSN EN 12457-2 Charakterizace odpadů – Vyluhováním – Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů – Část 2: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály s vysokým obsahem sušiny a zrnitostí menší než 4 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ní)

[24] Bin GUO, Bo LIU, Jian YANG a Shengen ZHANG. Journal of Environmental Management, Volume 193: The mechanisms of heavy metal immobilization by cementitious material treatments and thermal treatments: A review [online]. 15.5.2017, 410-422 [cit. 2023-03-23]. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479717301342

[25] Xing Cao, Weibing Wang, Rui Ma, Shichang Sun, Junhao Lin, Solidification/stabilization of Pb2+ and Zn2+ in the sludge incineration residue-based magnesium potassium phosphate cement: Physical and chemical mechanisms and competition between coexisting ions, Environmental Pollution, 253, 2019, 171-180

[26] Qiushi ZHANG, Xing CAO, Rui MA, Shichang SUN, Lin FANG, Junhao LIN a Juan LUO. Construction and Building Materials, Volume 297: Solid waste-based magnesium phosphate cements: Preparation, performance and solidification/stabilization mechanism [online]. 23.8.2021 [cit. 2023-03-26]. Dostupné z: sciencedirect.com/science/article/pii/S095006182101521X

[27] M. Aminul HAQUE a Bing CHEN. Construction and Building Materials, Volume 211: Research progresses on magnesium phosphate cement: A review [online]. 30.6.2019, 885-898 [cit. 2023-03-26]. Dostupné z: sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819308049

[28] Sam A. WALLING a John L. PROVIS. Chemical reviews: Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future? [online]. 2016, 4170-4204 [cit. 2023-03-26]. Dostupné z: doi:10.1021/acs.chemrev.5b00463

[29] Milena PAVLÍKOVÁ, Zbyšek PAVLÍK a Jiří HOŠEK. Materiálové inženýrství I. Druhé rozšířené vydání. Praha, 2011.

[30] ČSN EN 12390-5: Zkouška ztvrdlého betonu – Část 5: Pevnost v tahu za ohybu zkušebních těles

[31] ČSN EN 12390-4: Zkoušení ztvrdlého betonu - Část 4: Pevnost v tlaku - Požadavky na zkušební lisy

[32] ČSN EN 12390-3: Zkouška ztvrdlého betonu – Část 3: Pevnost v tlaku zkušebních těles

[33] 10. Analýza částic Velikost částic [online]. In: . Vysoká škola chemicko-technologická v Praze [cit. 2023-04-19]. Dostupné z: http://fchi-oppa.vscht.cz/uploads/AK07-Spec%20metody/10_Analyza_castic.pdf

[34] Vyhláška č. 70/2018 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů

[35] Vyhláška č. 273/2021 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady.

Seznam příloh

Příloha 1: Metodika……. 63

Seznam obrázků

Obr. 1: Koloběh těžkých kovů [3] 6
Obr. 2: Fyziologický účinek těžkých kovů jako funkce jejich koncentrace [2] 8
Obr. 3: Olovo, Pb [4] 8
Obr. 4: Arsen, As [8] 10
Obr. 5: Selen, Se [9] 11
Obr. 6: Měď, Cu [11] 12
Obr. 7: Zinek, Zn [12] 14
Obr. 8: Kadmium, Cd [13] 15
Obr. 9: Rtuť, Hg [14] 17
Obr. 10: Chrom, Cr [15] 19
Obr. 11: Nikl, Ni [16] 20
Obr. 12: Síran barnatý, $BaSO_4$ [17] 21
Obr. 13: Rozdělení různých metod imobilizace těžkých kovů [24] 25
Obr. 14: Vzorek dodaného mrtvě páleného MgO, DMB 88 [autor] 30
Obr. 15: Vzorek mrtvě páleného MgO po mletí [autor] 31
Obr. 16: Distribuční křivka mrtvě páleného MgO po úpravě 31
Obr. 17: Dihydrogenfosforečnan draselný, KH_2PO_4 [autor] 32
Obr. 18: Dekahydrát tetraboritanu sodného neboli borax, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ [autor] 32
Obr. 19: Chlorid zinečnatý bezvodný, $ZnCl_2$ [autor] 33
Obr. 20: Dusičnan olovnatý, $Pb(NO_3)_2$ [autor] 33
Obr. 21: Chlorid barnatý dihydrát, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ [autor] 34
Obr. 22: Písek PG1 (vlevo), písek PG2 (uprostřed), písek PG3 (vpravo) [autor] 35
Obr. 23: Křivka zrnitosti písku PG1:PG2:PG3 35
Obr. 24: Laboratorní míchačka [autor] 37
Obr. 25: Příprava MP REF [autor] 37
Obr. 26: Formy pro zkušební trámečky [autor] 37
Obr. 27: Zkušební tělesa MPC REF [autor] 38
Obr. 28: Zkušební tělesa MPC TK [autor] 38
Obr. 29: Heliový pyknometr Pycnomatic ATC [autor] 40
Obr. 30: Zkušební stolice ELE International pro zkoušku pevnosti v tahu za ohybu [autor] 41

Obr. 31: Zkušební stolice ELE International pro zkoušku pevnosti v tlaku [autor] 42
Obr. 32: Měření dynamického modulu pružnosti přístrojem Vikasonic [autor] 43
Obr. 33: Zkouška transportu kapalné vlhkosti [autor] 44
Obr. 34: Zkouška volně sypané sypné hmotnosti [autor] 45
Obr. 35: Zkouška zrnitosti [autor] 46
Obr. 36: Automatický Blainův přístroj Harmony [autor] 47
Obr. 37: Laserová difrakce Analysette 22 [autor] 48
Obr. 38: Laboratorní třepačka KS 501 digital [autor] 48
Obr. 39: Výluhy [autor] 49
Obr. 40: ICE 3000 SERIES AA Spectrometer [autor] 49
Obr. 41: Měření pH pomocí přístroje pH/ION 340 a sondy pH – Elektroda SenTix 21 [autor] 50
Obr. 42: Přístroj pH/Cond 3320 se sondou TetraCon 325 [autor] 50

Seznam tabulek

Tab. 1: Hodnoty limitních koncentrací ve výluhu pro hodnocení nebezpečné vlastnosti HP 15 [22] 24
Tab. 2: Hustota matrice a měrný povrch mrtvě páleného MgO po úpravě 31
Tab. 3: Sypná hmotnost volně sypaná, sypná hmotnost setřesená 35
Tab. 4: Složení MP malt 36
Tab. 5: Základní strukturní vlastnosti zkoumaných vzorků 51
Tab. 6: Pevnost v tahu za ohybu, pevnost v tlaku, dynamický modul pružnosti 51
Tab. 7: Zkouška transportu kapalné vlhkosti 52
Tab. 8: Hodnoty pH a konduktivity výluhů ze zkoumaných vzorků 52
Tab. 9: Koncentrace Pb ve výluzích ze zkoumaných vzorků 53
Tab. 10: Koncentrace Zn ve výluzích ze zkoumaných vzorků 53
Tab. 11: Koncentrace Ba ve výluzích ze zkoumaných vzorků 54

1 Příloha – Metodika

Typ analýzy	Metoda	Zařízení
Granulometrie	Laserová analýza	Analysette 22 Micro tec plus FRITSCH
	Prosévání	Prosévačka AS 200 Retsch + norm. sada sít Preciselekt
	Blainova metoda	Harmony SCHNEIDER
	Sypná hmotnost	Analytické váhy OHAUS Discovery, setřásací stůl VSB 15 Brio hranice
Chemické parametry	Rentgenová spektrometrie	Spektrometr Thermo Scientific™ ARL™ QUANT´X EDXRF
	pH	pH/ION 34 WTW + pH-Elektroda SenTix 21 WTW
	konduktivita	pH/Cond 3320 + TetraCon 325 WTW
	Plamenová spektrometrie	ICE 3000 SERIES AA Spectrometer
Materiálové parametry	Gravimetrie	Analytické váhy OHAUS Discovery, digitální posuvné měřítko Mahr Unimetra, sušárna Stericell BMT MMM Group
	Pyknometrie	Heliový pyknometr ATC Thermo Fisher Scientific
	Kapilární absorpce	Analytické váhy Adventurer Pro OHAUS
Mechanická odolnost	Pevnost v tahu za ohybu Pevnost v tlaku	Mechanický lis FP 100 Hecket
	Dynamický modul pružnosti	Vikasonic Schleibinger Gerate