

APLIKACE ASFALTOVÝCH EMULZÍ PRO STABILIZACI/SOLIDIFIKACI ODPADŮ

Diplomová práce

2005

Martin Horák

Děkuji vedoucímu mé diplomové práce Prof. Ing. Milanu Vondruškovi, CSc. za odborné vedení, cenné rady a podnětné připomínky při realizaci mé diplomové práce. Dále děkuji za všestrannou pomoc své konzultantce Ing. Markétě Červinkové, Ing. Vratislavu Bednaříkovi Ph.D., a také všem pracovníkům analytické laboratoře za ochotu a pomoc při řešení experimentálních problémů a vytvoření dobré pracovní atmosféry.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího diplomové práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uveden jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně dne

.....

podpis diplomanta

Abstrakt

Tato diplomová práce je zaměřena na stabilizaci nebezpečného odpadu vznikajícího ve vojenském technickém ústavu výzbroje a munice, a to ve výbuchové komoře při likvidaci munice. Byly testovány různé vybrané anionaktivní a kationaktivní vodné asfaltové emulze. Sledována byla míchatelnost a chování směsí stabilizovaného odpadu během míchání a především vyluhovatelnost kyselým a vodným médiem. Ve výluzích TCLP a vodných testů byla sledována koncentrace olova. Cílem práce je vyvinutí nejlepšího pracovního postupu stabilizace odpadu pomocí asfaltových emulzí pro jeho aplikaci v praxi.

Abstrakt

This diploma thesis deals with the stabilization/solidification of hazardous wastes from the explosion chamber from the liquidation of old munitions. Different anionic and cationic asphalt emulsions were tested for stabilization of wastes. Miscibility, behavior during mixing and leachability of heavy metals in acidic and aqueous media were followed. Leachability of lead was followed in the TCLP and aqueous leachates. The aim of work was to find the best stabilization technique by asphalt emulsion for practical use.

OBSAH

OBSAH	5
ÚVOD	7
1 Stabilizace a solidifikace odpadů	8
1.1 Stabilizace.....	8
1.2 Solidifikace	8
2 Asfalt	9
2.1 Chemické vlastnosti asfaltu	10
2.2 Typy a dělení asfaltu	12
2.3 Druhy a výroba	13
2.3.1 Přírodní asfalty	13
2.3.2 Ropné asfalty	14
2.3.3 Primární destilační asfalty	16
2.3.4 Krakované asfalty.....	17
2.3.5 Extrakční asfalty.....	18
2.3.6 Oxidované asfalty.....	20
2.4 Asfaltové emulze.....	22
2.4.1 Třídění asfaltových emulzí	24
2.4.2 Emulgátory.....	24
2.4.3 Výroba emulze	26
2.4.4 Použití asfaltové emulze	27
3 Experimentální část.....	32
3.1 Použité materiály.....	32
3.1.1 Odpad	32
3.1.2 Asfaltové emulze.....	33
3.2 Použité metody.....	33
3.2.1 Stanovení sušiny AE	33
3.2.2 Použité přístroje	33
3.2.3 Vodný výluh neupraveného odpadu.....	34
3.2.4 TCLP Test.....	34
3.2.5 Příprava zkušebních těles stabilizovaného odpadu	35
3.2.6 Postupy používané při tvorbě zkušebních těles	35
4 Výsledky a Diskuze.....	38
4.1.1 Počáteční test emulzí	39

4.1.2	Srovnání vícekových přísadků AE	42
4.1.3	Dvoukový přísadek AE	44
4.1.4	Vodný výluh odpadních těles připravených dvoukový přísadkem .	46
4.1.5	Jednokový přísadek	47
4.2	Smíchání odpadu A s odpadem B	51
4.3	Nejlepší dosažené výsledky	53
ZÁVĚR		55
SOUHRN		57
SUMMARY		58
PŘEHLED POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		59
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		60

ÚVOD

Omezení vzniku odpadu a způsobu jejich bezpečného, environmentálně přijatelného a ekonomicky výhodného zneškodnění patří dnes k nejdůležitějším hospodářským i politickým problémům na celém světě. V mnoha odvětvích průmyslové výroby a různé lidské činnosti vzniká velké množství nebezpečných odpadů. U mnoha těchto odpadů není často možná jejich recyklace, jak u zdroje tak i mimo zdroj, a tyto odpady je nutno před jejich skládkováním upravit. Plně akceptovatelnou environmentální technologií je stabilizace/solidifikace (S/S) odpadů pomocí asfaltových emulzí.

Úkolem předložené diplomové práce je experimentální srovnání schopnosti daných asfaltových emulzí stabilizovat odpad vznikající ve výbuchové komoře při likvidaci nepoužité munice ve vojenském technologickém ústavu výzbroje a munice Slavičín. Dalším cílem bylo vyvinutí nejlepšího použitelného technologického postupu pro aplikaci asfaltových emulzí, které se běžně používají k výstavbě a opravám silnic.

1 STABILIZACE A SOLIDIFIKACE ODPADŮ

Základním kritériem skládkovatelnosti odpadů je vyluhovatelnost, která rozhoduje o zařazení odpadů do jednotlivých tříd vyluhovatelnosti. U nebezpečných odpadů je možné úpravou fyzikálních a chemických vlastností dosáhnout snížení vyluhovatelnosti, a tím zařazení do nižší třídy vyluhovatelnosti. Jednou z metod je stabilizace a solidifikace.

1.1 Stabilizace

Stabilizace využívá procesů, které zmenšují nebezpečnost uložení odpadů převedením polutantů do méně rozpustných, pohyblivých nebo toxických forem. Fyzikální povaha odpadu se přitom nemusí měnit. Polutant je v odpadu chemicky vázán (fixován) s přidaným materiálem. Ve většině případů dochází při stabilizaci i k solidifikaci (zpevnění) odpadu, což je výhodné zejména z praktického hlediska.

1.2 Solidifikace

Solidifikace využívá procesů, které zapouzdřují odpad v jednolitý celek s vysokou strukturální integritou. Zapouzdřeny mohou být buď malé částičky odpadu (mikroenkapsulace), nebo velké bloky odpadu (makroenkapsulace). U solidifikace nemusí nutně jít o chemickou interakci mezi odpadem a zpevňující látkou.

Účelem solidifikace je zamezit, nebo podstatně zpomalit pronikání nebezpečných složek odpadu do životního prostředí a získat produkty ve snadno manipulovatelné formě s mechanickými vlastnostmi umožňujícími bezpečný transport do míst úložiště s únosností vhodnou pro ukládání ve více vrstvách [1, 2, 3].

2 ASFALT

Přes neobyčejně rychlý rozvoj výroby plastických hmot, které v nejrůznějších průmyslových oborech postupně nahrazují dřívější konstrukční materiály přirozeného původu, zachovává si dodnes řada klasických hmot své prvenství. Jednou z takových látek jsou asfalty. Asphalt je surovina, s níž se setkáváme téměř na každém kroku. K jeho přednostem patří jednoduchý způsob výroby, malé výrobní náklady a možnost nejrozmanitějšího použití.

Přírodní asphalt byl vyhledávaným a draze placeným zbožím již v dávné minulosti. Podle výsledků geologických a archeologických bádání se povrchová naleziště asfaltu vyskytovala na zemi už přinejmenším před 25 000 lety, jak dokazují četné zbytky prastaré glaciální flóry i fauny, které se zásluhou schopnosti asfaltu konzervovat organické látky dochovaly téměř neporušeny a jsou pro nás dnes svědectvím o stáří prvních asfaltových ložisek. Lidé brzy poznali cenné vlastnosti této lepkavé černé látky, její plastičnost a neobyčejnou tmelící schopnost a naučili se využívat jich ve všech oborech své činnosti.

První zprávy o aplikaci asfaltu sahají do období 6000 let před naším letopočtem, kdy národ Sumerů využíval přírodní asphalt jako adhezivum, těsnící a hydroizolační materiál při stavbě primitivních lodí [4]. Archeologickým průzkumem se zjistilo několik hlavních způsobů starověké aplikace asfaltů, při čemž četné pracovní postupy se ve zdokonalené formě zachovaly dodnes. Asfaltu se používalo jako malty při spojování jednotlivých částic zdiva budovy, jako izolačního tmelu proti vnikání nebo unikání vody a jako materiálu ke spojování kamenných desek při povrchové úpravě silnic. Stavby tohoto druhu nacházíme v Indii, Mezopotámii a Egyptě [4, 5, 6].

Asfalt je nejstarší známý termoplastický materiál, který se stále používá. Jeho užití je odvozeno od jeho jednoduchých termoplastických vlastností, je to řídká kapalina při vysokých teplotách a amorfni tuhá látka při normálních teplotách. Při většině aplikací se asphalt používá v rozsahu od 140 do 230 °C a viskozitě okolo 20 Pa.s. Pro většinu aplikací jsou tyto podmínky důležité a nezbytné, protože umožňují rychlý postup horkého asfaltu do materiálu a konečné používání bez dalšího ohřívání.

Omezující může být tloušťka nanášeného filmu, nebo potřeba aplikace asfaltu při nižší teplotě nebo viskozitě. Pro umožnění těchto aplikací existují dvě metody modifikace vlastností asfaltu, a to emulgace s vodou a ředění organickými rozpouštědly. Asfaltové emulze se pak aplikují za studena do teploty 80 °C a ředěné asfalty (tzv. cutback asfalty) do teploty 150 °C, a to v závislosti na druhu použitého rozpouštědla [4, 7].

2.1 Chemické vlastnosti asfaltu

Asfalt je pestrá směs různých sloučenin. Tyto sloučeniny jsou tvořeny převážně uhlíkem a vodíkem, v menší míře též sírou, kyslíkem a dusíkem. Z uhlovodíků jsou v asfaltu přítomny čtyři základní skupiny:

- a) alifatické uhlovodíky s otevřeným uhlíkovým řetězcem – parafíny, alkány.
- b) alicyklické uhlovodíky – cykloparafíny, naftalény, cyklány a polycyklány.
- c) uhlovodíky s aromatickými kruhy - aromáty, polyaromáty a cykloaromáty.
- d) uhlovodíky s olefinickou vazbou - olefiny.

Olefiny se vyskytují v běžných asfaltech jen vzácně, hlavně v krakovaných asfaltech. Síra je vázaná z největší části v aromatických heterocyklech.

Kyslík tvoří patrně především můstky mezi složitými polyaromatickými molekulami. Rozmanitost chemické struktury všech těchto sloučenin je velká. Z různých druhů asfaltů byly molekulovou destilací izolovány velice úzké frakce, jejichž průměrná molekulová váha se naprosto shodovala, ale přesto měli značně rozdílnou viskozitu.

Asfalt lze dělit na dvě frakce – asfaltény, které jsou nerozpustné a maltény, které rozpustné v nízkomolekulárních parafinických rozpouštědlech typu analytického benzínu nebo n-hexanu. Složitějšími frakcionačními metodami se asfalt rozdělí na další skupiny:

1) Karboidy

Karboidy jsou konečné produkty tepelného rozkladu asfaltu. Jsou nerozpustné v sirouhlíku i ve všech ostatních rozpouštědlech. Obsahují velké procento uhlíku a svým charakterem se podobají koksu. Jejich přítomnost je téměř vždy známkou nešetrného zacházení s asfaltem – přehřátí nebo krakování.

2) Karbény

Karbény můžeme považovat za mezistupeň kondenzačních podílů mezi asfaltény a karboidy. Jsou tvořeny sloučeninami čisté aromatického charakteru. Rozpouštějí se v sirouhlíku a benzenu, jsou však nerozpustné v chloridu uhličitém. V primárních asfaltech jsou obsaženy v množství nepřevyšujícím desetiny procenta. Vyšší podíl tvoří v některých asfaltitech.

3) Asfaltény

Jsou to křehké, koksu podobné látky, skládající se z vysoce kondenzovaných aromatických uhlovodíků. Při zahřívání tají za současného rozkladu na karbény, karboidy a plynné zplodiny. Proměnlivá molekulová váha asfalténů je známkou jejich nejednotného chemického složení. Asfaltény jsou dobře rozpustné v benzenu, chloridu uhličitém a sirouhlíku. Kyselina sírová působí na asfaltény sulfonačně již při nízkých teplotách, což je důkazem polyaromatického složení těchto látek. Asfaltény jsou konečným produktem oxidace asfaltových a olejových pryskyřic, které samy mohou vznikat oxidací těžkých polycyklických aromatických uhlovodíků. Asfaltény obsahují polymetylenové řetězce, jejichž délka však nepřesahuje 13 uhlovodíkových článků. V destilačních asfaltech jsou tyto řetězce delší než v asfaltech krakovaných a foukaných.

4) Pryskyřice

Asfaltové a olejové pryskyřice jsou načervenalé až tmavě hnědé tuhé látky s bodem měknutí 100°C. Rozpouštějí se ve většině organických rozpouštědel. Asfaltové a olejové pryskyřice jsou nositelé plastických a elastických vlastností živice.

5) Asfaltogenní kyseliny a jejich anhydridy

Jsou to tmavohnědé látky rozpustné v chloroformu. Zahříváním přecházejí v nezmýdelnitelné sloučeniny, které se vzhledem podobají asfalténům. Jejich koncentrace v asfaltech je velmi malá (0,2 – 0,5 %). Anhydridy asfaltogenních kyselin vznikají jejich dehydratací. Tyto kyseliny a jejich anhydridy podmiňují přilnavost asfaltu ke kamenivu.

6) Olejové podíly

Olejové podíly jsou rozpustné ve všech organických rozpouštědlech. Jsou to žluté až červenohnědé fluorescentní opticky aktivní látky vazelínové konzistence, za mírně zvýšené teploty dobře tekuté. Jejich chemické složení rozhoduje o koloidní struktuře asfaltů a o jejich strukturních vlastnostech. Olejové podíly, získané z přírodních asfaltů, obsahují převážně cyklické uhlovodíky, v ropných asfaltech je přítomno větší procento olejů alkanického (parafinického) charakteru. V olejových podílech je zastoupeno proměnlivé množství tuhých parafinů: n-alkány, i-alkánů i jiných tuhých uhlovodíků. Obsah tuhých parafinů závisí na povaze ropy. Asfalty připravené destilací parafinových surovin jsou bohatší parafínem než destilační zbytky poloasfaltických a asfaltických rop [6].

2.2 Typy a dělení asfaltu

Živice je směs uhlovodíků přírodního nebo ropného původu v plynném, kapalném, polotuhém až tuhém skupenství, rozpustných buď úplně, nebo z velké části v sirouhlíku nebo benzenu.

Podle původu, chemického složení a způsobu výroby lze živice rozdělit do tří hlavních skupin: asfalty, dehtové živice a jiné živičné látky.

Asfalty dělíme na:

A) Přírodní asfalty

- 1) Asfalty :
 - bez mechanických příměsí anorganického původu
 - s obsahem jemných dispergovaných částic minerálních látek
- 2) Asfaltické horniny – horniny s dobrou kapilární vztlínavostí, plně nasycené polotuhým asfaltem, asfaltické pískovce a vápence
- 3) Asfaltity – přírodní asfalty dobře rozpustné v sirouhlíku, s bodem měknutí nad 110°C
- 4) Pyrogenní přírodní asfalty – netavitelné a jen málo rozpustné v sirouhlíku

B) Ropné asfalty

- 1) Destilační zbytky poloasfaltických a asfaltických rop
- 2) Krakované asfalty – destilační zbytky z destrukční destilace ropných surovin
- 3) Extrakční asfalty – živice získané precipitací a koncentrací asfaltických částic z destilačních zbytků pomocí selektivních rozpouštědel a srážedel
- 4) Oxidované asfalty – různě široké destilační zbytky, nebo extrakční asfalty foukané vzduchem na vyšší gradace
- 5) Fluxované asfalty – foukané asfalty upravované po oxidaci přísádkou měkčících olejů na plastičtější materiál
- 6) Ředěné asfalty – asfalty, jejichž viskozita byla přechodně zmenšena přísádkou organického rozpouštědla [6, 8].

2.3 Druhy a výroba**2.3.1 Přírodní asfalty**

Ložiska přírodního asfaltu jsou rozptýlena po všech světadílech. Některá z nich poskytují vzácnou živici už odedávna ve velkém množství, v jiných se asfalt vyskytuje pouze sporadicky, takže se jeho těžba nevyplácí. Přírodní asfalty se vytvořily pomalou přeměnou ropy, odpařováním lehkých těkavých podílů a řadou polymeračních a oxidačních reakcí ve zbytku. V přírodě se vyskytují čtyři skupiny asfaltů : přírodní asfalty, asfaltity a asfaltické horniny, klasifikované jako živice a asfaltické pyrobitumeny.

Mezi přírodní asfalty patří několik světoznámých druhů velmi jakostní živice. Na ostrově Trinidadu, v jižním cípu Malých Antil, leží proslulé asfaltové jezero. Toto jezero je zcela vyplněno měkkým plastickým asfaltem, obsahujícím 30 – 45 % minerálních látek. Asfalt se těží ve dvou druzích - ze středu jezera se získává měkčí materiál s větším obsahem vody a menším obsahem mechanických nečistot - při okrajích materiál s větším obsahem minerálních látek a malým procentem vody. Asfalt má v celistvém kusu i v prášku sytě černou barvu, lom je lasturový. Bod měknutí je 75 °C. Značné množství přirozeného minerálního plniva mu dodává matný vzhled a je příčinou jeho velké specifické váhy. Vytěžená surovina se musí rafinovat a čistit v rafinačních vanách, kde se delší dobu opatrně taví. Rafinovaná živice má velmi dobré reologické vlastnosti a používá se ji ve směsi

s měkkými asfalty ke stavbě nejkvalitnějších živičných vozovek. Je pochopitelné, že omezené možnosti těžby trinidadského asfaltu nemohou uspokojit neustále rostoucí poptávku po hodnotných pojivech, a proto se tohoto druhu používá k zušlechťování méně hodnotných ropných asfaltů. Cenné reologické vlastnosti – pružnost, odolnost proti teplotním výkyvům a stálost dodává tomuto asfaltu přítomnost koloidně dispergovaného minerálního podílu.

Nedaleko od naleziště trinidadského asfaltu leží stejně známe jezero bermudské, naplněné velice čistým přírodním asfaltem. Tato živice obsahuje asi 30 % vody a pouze 3 % anorganických příměsí. Bod měknutí je 70°C. Asfalt je velice vhodný pro výrobu silničních ředěných asfaltů a emulzí. V Evropě je největší naleziště přírodního asfaltu v Albánii. Živice tvoří vrstvy až 100 m vysoké, uložené v pískovci a vápenci. S výjimkou tvrdého asfaltu s bodem měknutí nad 100°C jsou tato ložiska impregnována těžkou asfaltickou ropou. Asfalt obsahuje 15 % jemně rozptýlených mechanických částic.

Druhou skupinou přírodních asfaltických živic jsou asfaltity. Od asfaltů se liší již svým vzhledem – jsou tvrdší a mají vysoký lesk. Pro asfaltity je zvlášť charakteristický velký obsah karbénů a karboidů a malé procento olejových podílů. Rovněž síra je v nich zastoupena většinou v menším množství než u asfaltů. Ložiska asfaltitů jsou uložena dosti hluboko v zemi, proto se dobývají hornickým způsobem. Mezi asfaltity patří známe druhy živice – syrský asfalt, gilsonit, grahamit a manjak. Mezi důležité zdroje přírodního asfaltu patří asfaltické horniny. Jsou to dolomitové vápence, které byly prostoupeny tekutou živicí. Asfalt se z těchto hornin izoluje vyvařením s vodou nebo extrakcí organickými rozpouštědly. Poslední skupinou přírodních asfaltických materiálů tvoří pyrogenní asfalt. Mají velké číslo kyselosti a nejsou tavitelné. Patří mezi ně elaterit, albertit a impsonit [4, 5, 6, 9].

2.3.2 Ropné asfalt

S rozšiřováním silniční sítě na počátku 20. století prudce stoupala světová spotřeba silničního asfaltu. Těžba měkkých přírodních asfaltů nestačila krýt tuto poptávku, proto se začalo využívat ropných asfaltů, do té doby opomíjených. V dnešní době jejich význam a spotřeba natolik vzrostly, že ropné asfalt tvoří přes 90 % asfaltářské surovinové základny. Podle technologie výroby těchto živic rozeznáváme trojí druh ropy:

- a) asfaltické ropy – obsahující větší množství makromolekulárních asfaltických látek.
- b) poloasfaltické ropy – s malým obsahem asfaltu, který však se zahříváním ropy vzrůstá.
- c) neasfaltické ropy – neobsahují žádný asfalt.

Tuto klasifikaci rop lze doplnit roztříděním na :

- ropy parafínové s obsahem parafínu nad 2 %
- ropy neparafínové s obsahem parafínu pod 1 %

Asfaltické ropy zpravidla obsahují jen nepatrné množství parafínu. Jsou však i výjimky, jako je tomu např. u maďarské asfaltické ropy nagylengyelské, která se řadí mezi suroviny parafínové.

V ropách byly nalezeny tyto hlavní chemické skupiny uhlovodíků:

parafinické uhlovodíky s normálním i rozvětveným řetězcem, neboli n-alkány a izoalkány.

alicyklické uhlovodíky, naftalény neboli cykloalkany, aromatické uhlovodíky a jejich rozmanité kombinace.

Dále byla dokázána přítomnost nepatrného množství olefinů. Uhlovodíky s trojnou vazbou – acetylény se v ropě nevyskytují. Kombinované uhlovodíky vznikají vzájemným spojováním cyklických uhlovodíků s n-alkány a izoalkány, a cyklických uhlovodíků a s aromatickými kruhy a parafinickými řetězci, nebo spojením několika alkylovaných aromatických jader.

Kyslíkaté sloučeniny jsou v ropách zastoupeny nepatrným množstvím mastných kyselin. Od cyklických uhlovodíků se odvozují nafténové kyseliny. V některých ropách jsou přítomny i fenoly.

Technologie výroby asfaltů volíme podle typu ropy a podle množství asfaltických látek, které obsahují. Z rop obsahujících větší množství asfaltických látek oddělíme asfalt jednoduchou destilací za pomoci atmosférického tlaku a při nízkých teplotách, nebo pomocí selektivních rozpouštědel. V ropách s malým procentem asfaltických látek lze jejich množství zvýšit chemickými kondenzačními reakcemi, které probíhají za teploty 350-400 °C, a to hlavně při oxidaci ropných zbytků vzduchem [6, 8, 10].

2.3.3 Primární destilační asfalty

Většina asfaltů se vyrábí destilací poloasfaltických a asfatlických rop. Znalost tohoto procesu a jeho využití při rozdělení jednotlivých frakcí ropy se během staletí postupně zdokonalovala, avšak skutečný olejářský průmysl vznikl až v roce 1857 v Rumunsku a v roce 1859 v Americe, když byla v Pensylvánii objevena mohutná ložiska ropy.

K destilaci ropy se z počátku používalo nepřetržitě pracujících destilačních zařízení. Byly to hermeticky uzavřené, přímým ohněm vyhřívané kotle, spojené s vanovými chladiči a předlohami pro jednotlivé destiláty. Zbytek se obohacoval uhlíkatými podíly nerozpustnými v benzenu. Jeho kvalita se rychle zhoršovala. Zvýšená teplota měla zhoubný vliv zejména při destilaci rop obsahujících určité množství tuhých parafínů. Parafín podléhal tepelnému rozkladu, jeho dlouhé molekulové řetězce se štěpily v kratší a současně se několikanásobně zvětšovala velikost krystalů. Tyto velké parafínové krystaly vytvářely v původní asfaltové struktuře nesourodý systém rozdílných fyzikálně chemických vlastností a asfalt vykazoval v praxi špatné výsledky. Nevýhodou procesu byla jeho zdoluhavost. Aby se celý proces urychlil, začala se proto vždy řada kotlů spojovat v destilační celek.

Kotle tvořily destilační stupně, z nichž každý byl udržován na určité teplotě. V prvním destilačním stupni nejnižší, v dalších rovnoměrně zvýšené. Tato nepřetržitě pracující kotlová baterie se nazývala shell- still. Z každého destilačního stupně se jako kondenzát odebíral destilát konstantních vlastností. Jakost asfaltu byla řízena teplotou posledního stupně. Tento postup znamenal značné urychlení destilačního procesu, nepřinesl však podstatné zlepšení vlastností asfaltického destilačního zbytku, ani když se v posledních destilačních stupních použilo sníženého tlaku. Množství materiálu vystaveného dlouhému zahřívání bylo příliš velké, takže se nemohlo zabránit tepelnému štěpení asfaltu.

Problém krátkého, ale účinného ohřevu suroviny byl úspěšně vyřešen teprve zavedením trubkových pecí. Trubková pec je komora vyzdřená žáruvzdorným materiálem a opatřena hořákovým topením. V trubkové peci je zabudováno několik sekcí trubek, kterými proudí poměrně velkou rychlostí ropa a ohřívá se na potřebnou destilační teplotu. Pro destilaci asfaltických surovin jsou nejvhodnější válcové pece s vertikálními trubkami, omezující vylučování koksovitých usazenin na stěnách trubek. Rychlost proudění suroviny v trubkách a poměrně vysoká teplota ohřevu zaručují dobrou jakost destilačního zbytku.

Destilace ropy probíhá obvykle v několika stupních. Ropa obsahující větší množství snadno těkajících benzínových podílů se destiluje třístupňově. Výrobu destilačních asfaltů lze popsat : ropa se čerpá z uskladňujících nádrží soustavou výměníků atmosférické destilace do čistící stanice a zbaví se solí, rozpuštěných v přimíšené vodě, dále všech mechanických nečistot a vody. Snížení obsahu solí (hlavně NaCl , MgCl_2 a CaCl_2) v ropě má velký význam pro dobrou jakost destilačního zbytku. Anorganické soli, které se při vyšších teplotách nerozštěpí, přecházejí do asfaltu. Přítomnost látek rozpustných ve vodě je příčinou malé odolnosti zbytku k atmosférickým vlivům, zhoršuje jeho dielektrické vlastnosti apod. Ropa se nejčastěji odsoluje elektrostaticky, chemicky nebo v odstředivkách. Odsolená ropa se dále ohřívá ve výměnících vakuové destilační kolony a trubkové atmosférické peci. V atmosférické koloně se odpaří lehké podíly, petrolej a plynový olej. Destilační atmosférický zbytek se vede přes vakuovou pec do vakuové kolony. V této koloně se udržuje snížený tlak. Dalšího snížení parciálního tlaku olejových par ve vakuové koloně se dosahuje přidávkou přímé odháněcí páry nebo inertního plynu. Ve vakuové koloně se vydestilovaný olej a asfalt, jako destilační zbytek odvádí do vyhřívaných uskladňovacích nádrží .

Pro výrobu některých speciálních druhů asfaltů z asfaltických rop se používá vakuové destilace. Asfalt z tohoto zařízení má vysoký bod měknutí a je označován jako vysokovakuový asfalt.

Jakost destilačního asfaltu se kontroluje především měřením bodu měknutí a penetrace. Při podezření na nežádoucí tepelný rozklad živice je nutnost zjistit přírůstek asfalténů a hlavně přítomnost karbénů.

Jakost destilačního zbytku je závislá na provozní teplotě, tlaku, odběru nejbližší frakce a na množství odháněcí páry. Bod měknutí asfaltů závisí na absolutním tlaku i na parciálním tlaku olejových par v koloně. Přídavek odháněcí páry má na tvrdost zbytku příznivý vliv jen do určité hranice, větší množství páry zvyšuje tlak v destilačním systému a tvrdost asfaltu se zmenšuje [4, 6, 8, 9].

2.3.4 Krakované asfalty

Krakovaný asfalt je destilační zbytek, získávaný při tepelném rozkladu ropných surovin. Při normální vakuové destilaci minerálních olejů nepřevyšuje ohřev suroviny teplotu 400°C . Zahříváme-li ropu nebo ropné výrobky nad 350°C , nastává rozklad uhlovodíkových

molekul, tvoří se sloučeniny s menší molekulovou vahou a zároveň vzrůstá obsah karbénů a karboidů v asfaltickém zbytku.

Rychlost a stupeň tepelného rozkladu uhlovodíků jsou úměrné teplotě a trvání reakce. V trubkové peci se proto může zvyšovat teplota předeřáté suroviny na 400°C bez nebezpečí znehodnocení olejů a zbytku. Chceme-li však záměrně urychlit průběh termických rozkladných reakcí, např. při krakování olejových destilátů, nebo zbytků na benzín, zahříváme výchozí materiál na 450-550°C.

Při tepelném krakování nastává řada chemických reakcí, mezi nimi též dehydrogenace a polymerace polycyklických uhlovodíků. Tato reakce vede k tvorbě určitého množství asfaltických látek, které se nakonec mohou přeměnit až v koks, nejsou-li neustále z reakčního prostředí odstraňovány. Podle toho, jak dlouho a za jakého tlaku a teploty krakování probíhá, dostáváme více nebo méně krakovaný asfalt. Krakovaný asfalt se liší od běžného vakuového asfaltu větší hustotou a větší citlivostí ke změnám teploty. Tyto vlastnosti jsou charakteristické pro asfalty s velkým poměrem uhlíku k vodíku, ve kterých převládají skupiny látek aromatického charakteru. Tento druh asfaltu je také méně odolný proti oxidaci, atmosférickým vlivům i stárnutí. Jakost krakovaného asfaltu je ovšem závislá i na vlastnostech výchozího materiálu. Možnost praktického upotřebení krakovaného asfaltu závisí na hloubce tepelného rozkladu. Někdy se při krakování tvoří značné množství karbénů, které nemohou být koloidně dispergovány polárními pryskyřicemi, a vytvářejí proto za všech podmínek heterogenní suspenzi. Změna technologického režimu umožňuje výrobu takového zbytku, který je plně rozpustný v sirouhlíku a v benzenu. První asfalt je nekvalitní, druhého lze využít jako silniční živice.

Některé vlastnosti krakovaných asfaltů se poněkudlepší smísením s aromatickými extrakty ze selektivní rafinace minerálních olejů, nebo s foukanými primárními asfalty [6, 10].

2.3.5 Extrakční asfalty

Během vývoje rozpouštědlových metod rafinace minerálních olejů se objevil nový druh asfaltu: extrakční asfalt. Dnes je u nás nejvíce rozšířen extrakční asfalt propanový a extrakční asfalt duosolový. Výchozí surovinou pro odasfaltování jsou ropné destilační

zbytky. Olejové a asfaltové složky v nich přítomné se od sebe oddělují působením rozpouštědel.

V rafinérském průmyslu se používá řady organických rozpouštědel. Technologie a uspořádání výrobního postupu jsou závislé na fyzikálně chemické reakci rozpouštědla s uhlovodíky. První typ rozpouštědel selektivně rozpouští určité podíly. Těchto rozpouštědel jež mají polární charakter a afinitu k cyklickým podílům, se používá při selektivní extrakci olejových frakcí.

Druhý typ rozpouštědel, jež mají nepolární charakter, sráží z olejových roztoků určité chemické složky a používá se ho k rozpouštědlovému odparařinování olejů a k odasfaltování destilačních zbytků.

Účinek jednotlivých rozpouštědel je závislý především na jejich selektivitě, rozpouštěcí mohutnosti a rafinačních schopnostech. Selektivitou rozpouštědla rozumíme jeho schopnost ostře od sebe oddělovat podíly s různou chemickou skladbou, a to žádoucí podíl (rafinát) od nežádoucího podílu (extraktu). Některá rozpouštědla dovolují dělit ropné frakce podle molekulové váhy. Takovým rozpouštědlem jsou nejlehčí alkany, které srážejí z roztoku asfaltového koncentráta těžké asfaltické a pryskyřičnaté podíly a rozpouštějí olej.

V praxi se k odasfaltování ropných zbytků používá kapalného propanu. Malé množství propanu rozpouští olejovou fázi úplně. Teprve když jeho koncentrace stoupne nad určitou mez, začnou se vylučovat asfaltické sloučeniny, a protože mají větší molekulovou váhu, oddělí se od rafinátové olejové vrstvy. Dalším zvětšením přídatku propanu na optimální hranici dosáhneme maximálního výtěžku asfaltu.

Propanové odasfaltování bývá v rafinériích připojeno za vakuovou destilací. V protiproudé extrakční koloně klesá destilační zbytek, přehřátý na teplotu 70°C, rozptýlený v kapkách, proti stoupajícímu proudu propanového roztoku, který se obohacuje olejovými podíly. V horní části kolony jsou umístěny parní hořáky, které zvyšují teplotu propanového roztoku o 6–10°C. Tím nastává koagulace olejových pryskyřic, které se pak rovněž usazují na dně kolony a snižují tak bod měknutí asfaltu vyloučeného ve spodní usazovací sekci. Produkty extrakce – olejový rafinát a asfalt, se zbavují propanu destilací. Úprava extrakčního zařízení umožňuje oddělený odběr asfalténové frakce a pryskyřice, jejich kombinací lze připravit asfalty různých vlastností.

Kombinací polárních a nepochárních rozpouštědel lze z výchozí frakce získat asfaltický zbytek, obsahující současně cykláoaromatický extrakt. Všechny extrakční asfalty se od destilačních liší tím, že obsahují méně asfalténů vlivem minimálních teplotních zásahů při výrobě. Obsah tuhých parafínů je také menší, protože jsou v propanu za teploty nad 50°C dostatečně rozpustné. Extrakčních asfaltů se používá jako náhrady za drahé přírodní asfalty v průmyslu nátěrových hmot. Dobře se osvědčily nižší gradace, měkčené fluksačními oleji, hlavně v silničním stavitelství [4, 5, 6, 10].

2.3.6 Oxidované asfalty

Oxidované neboli foukané asfalty patří mezi nejdůležitější výrobky průmyslu živíc. Označení oxidovaný asfalt může svádět k omylu při posuzování charakteru chemického pochodu, který během foukání nastává. Oxidace je totiž v praxi chápána tak, že konečný produkt obsahuje více kyslíku než výchozí látka. Při oxidaci asfaltu se však obsah kyslíku zvětšuje jen nepatrně.

Hlavní chemickou reakcí, která při foukání převládá je tvorba vody ze vzdušného kyslíku a z vodíku slabě vázaného v polyaromatických složkách asfaltu. Oxidační reakce probíhají již při normální atmosférické teplotě, jejich rychlost je však nepatrná. Rychlost reakce vzrůstá s teplotou nad 100°C a průběh oxidace je už prakticky pozorovatelný. Oxidace vede k dehydrogenaci aromatických složek asfaltu a ty jsou pak méně nasyceny než v původním asfaltu. Reaktivní nenasycené molekuly spolu kondenzují v dlouhé řetězcovité útvary, vytvářející v asfaltu vnitřní strukturu. Členitost této vnitřní struktury je závislá na obsahu asfalténů. Jejich množství v průběhu oxidace úměrně stoupá a s nimi bod měknutí foukaného asfaltu. Foukáním nabývá asfalt elasticity, stává se pružným gumovitým a je méně citlivý ke změnám teploty. Zvyšuje se bod lámavosti asfaltu, rozsah plasticity se zvětšuje a rozšiřuje se do oblasti vyšších teplot. Oxidací se mění všechny chemické složky asfaltu. Množství kyslíku, které zůstane vázáno v asfaltové struktuře závisí na výchozím materiálu. Všeobecně je větší u surovin aromatického charakteru.

První provozní postup oxidace asfaltu byl patentován v roce 1893 v USA a týkal se výroby konzistentních silničních živíc z viskózních olejových zbytků. Přeměna olejů probíhala za nízkých teplot a proces byl velmi zdoluhavý. Teprve těžké asfaltické suroviny poskytl zbytky vhodné pro výrobu foukaných asfaltů dobré jakosti.

Původně byly ropné zbytky nebo primární asfalt oxidovány vzduchem v horizontálních nádržích, užívaných pro kotlovou destilaci ropy. Trubkou pro přívod páry se na dno nádrže přiváděl vzduch. Nádrž byla ohřívána přímým ohněm. V poměrně nízké vrstvě zpracovávaného asfaltu byla účinnost vzduchu malá a oxidace trvala dlouho.

Sledováním režimu oxidace se podařilo odvodit pro rychlost reakce tyto vztahy: využití vzduchu se zlepšuje s výškou sloupce materiálu, kterým vzduch při foukání prochází. Je proto nutno volit specifický tvar oxidačního reaktoru, jehož výška je v určitém poměru k základně. Oxidace je urychlována teplem. Teplotu lze zvyšovat až na 310°C. Při dalším vzestupu hrozí nebezpečí samovznícení a výbuchu plyných reakčních zplodin. Množství vzduchu musí být optimální. Bod měknutí foukaného asfaltu sice není lineární funkcí přiváděného kyslíku, přibližně je však zapotřebí 0,72 g kyslíku ke zvýšení bodu měknutí 1 kg asfaltu o 1°C. Větší množství vzduchu zbytečně zatěžuje kompresor a je příčinou nadměrného zakoksování parního prostoru reaktoru a může vést k vytvoření výbušné směsi. Oxidace asfaltů je exotermní pochod. Proto stačí ohřát materiál na reakční teplotu (200°C) a další oxidace pak už probíhá samovolně. V případě bouřlivého průběhu reakce se oxidační zařízení chladí vodou, aby teplota nepřekročila přípustnou hodnotu.

Nová oxidační zařízení jsou konstruována na podkladě všech těchto poznatků. Jako výchozí suroviny se používá destilačního vakuového zbytku, který neprošel soustavou výměníků a jehož teplota se pohybuje v rozmezí 230-280°C. Tato teplota plně postačuje k zavedení a udržení oxidačních reakcí. Pokud se zpracovává méně teplý asfalt čerpaný z uskladňovacích nádrží, předeřívá se v trubkové peci. Oxidace probíhá nepřetržitě ve vertikálních nádržích. Horký materiál se přivádí na dno kolony, kam se též vhná tlakový vzduch. Asfalt stoupá kolonou, přetéká do regulační předlohy a z ní přes výměníky tepla do uskladňovacích nádrží. Část asfaltu se může recyklovat. Požadované vlastnosti produktu se regulují teplotou kolony, množstvím vzduchu a množstvím recyklovaného materiálu. Oxidační proces se urychluje účinným mícháním asfaltu. Exotermní reakci lze spolehlivě ovládat přidávkem jemně rozptýlené vody do proudu vzduchu.

Foukané asfalty se liší svými vlastnostmi od asfaltů destilačních. Při destilaci zbytku vykazuje největší změnu olejová složka asfaltu, přírůstek obsahu asfalténů je malý. Při oxidaci nastává prudký vzestup obsahu asfalténové frakce, která je nositelkou tvrdosti živice, bez podstatného zmenšení obsahu olejových podílů. Oxidovaný asfalt si proto zanechává velkou penetraci a zůstává gumovitý a vláčný i v nejtvrděších gradacích, kdežto asfalty stej-

ného bodu měknutí, vyrobené destilací za použití maximálního vakua, jsou křehké a snadno podléhají tepelným deformacím [4, 5, 6, 11].

2.4 Asfaltové emulze

Asfaltové emulze (AE) byly poprvé vyvinuty v prvních letech 20. století. V roce 1920 se začaly více využívat zejména pro dlažební aplikace. Vývoj užití asfaltových emulzí byl vcelku pomalý, limitovaný typem dostupných emulzí a nedostatečnými znalostmi jejich užití. Pokračující vývoj nových typů a druhů emulzí společně se zdokonalujícím se zařízením a postupy nám nyní dává širokou řadu voleb. Ve skutečnosti jakékoliv požadavky na kvalitu vozovky mohou být splněny pomocí asfaltových emulzí. Uvážlivý výběr a použití mohou přinášet významné ekonomické a ekologické výhody.

Pomalý, ale stabilní růst počtu používaných emulzí nastal mezi lety 1930 a polovinou padesátých let 20. století. Po příchodu druhé světové války objem a zatížení dopravy rostl tak rychle, že silniční konstruktéři začali omezovat používání asfaltových emulzí. Místo toho stanovili míchání asfaltu za horka, což vyžadovalo použití asfaltového cementu.

Zatímco objem použitého asfaltového cementu od roku 1953 významně vzrostl, celková spotřeba ostatních asfaltových produktů zůstala téměř stejná.

Později přispělo několik faktorů ke zvýšení zájmu o použití asfaltových emulzí:

- Energetická krize počátkem 70. let. Embargo na dovoz ropy ze středního Východu podnítilo přijetí opatření na ochranu životního prostředí Americkým federálním úřadem pro energii. Asfaltové emulze nepotřebují rozpouštědla, aby byly tekuté. Asfaltové emulze mohou být také ve většině případů použity bez dalšího zahřívání. Oba tyto faktory přispívají k šetření energie.
- Zájem o zmírnění znečištění atmosféry. Z asfaltových emulzí vznikají jen velmi malé nebo žádné uhlovodíkové emise.
- Schopnost určitých typů asfaltových emulzí pokrýt vlhké šterkové povrchy. Což redukuje spotřebu pohonných hmot při ohřívání a sušení šterku.
- Dostupnost různých typů emulzí. Byly vyvinuty nové a zdokonalené laboratorní postupy k uspokojení konstrukčních požadavků.

- Použitelnost emulzí při preventivní údržbě a k prodloužení životnosti mírně poškozených chodníků.

Dva hlavní faktory, úspora energie a znečištění atmosféry, vyvolaly používání asfaltových emulzí v situacích, kdy byl obvykle používán ředěný, tzv. „cutback asfalt“. Jedním z prvních kroků Federální správy dálnic bylo v USA vydání vyhlášky zaměřené na úsporu pohonných hmot, čehož mohlo být dosaženo používáním asfaltových emulzí namísto cutback asfaltu. Toto zaměňování nebylo povinné, ale bylo důrazně doporučeno jeho zvažování. Od té doby všechny státy v Americe používají, dovolují používání nebo dokonce nařizují používání asfaltových emulzí místo cutback asfaltu [5].

Asfaltové emulze jsou heterogenní systémy skládající se ze tří složek: asfalt, voda a emulgátor. Mohou obsahovat i různé přísady jako stabilizátory, látky na úpravu povrchů a rozrušovače. Voda s asfaltem jsou nemísitelné kapaliny, ze kterých vytvoříme emulzi za přesně stanovených podmínek ve speciálním zařízení s přídavkem chemikálií. Účelem je vytvořit rozptýlený asfalt ve vodě, stálý pro čerpání, skladování i míchání. Po nanesení asfaltové emulze na povrch materiálu dojde k oddělení vody od asfaltu. Asfalt si ponechá všechny přísady, tvrdost a voděodolnost stejnou jako měl asfalt, z něhož byla emulze vyrobena [5, 7].

Viskozita emulze ovlivňuje skladovací stabilitu a následné použití emulze. Přítomnost elektrolytu v asfaltu může mít velký vliv na viskozitu emulze. Jemně dispergovaný asfalt působí jako polopropustná membrána. Pokud asfaltové kapičky obsahují vyšší koncentraci elektrolytu (např. NaCl) než vodní fáze, nastane přenos vody do asfaltu. To způsobí zvýšení objemu kapičky, čímž dojde ke zvýšení viskozity emulze. Jestliže bude koncentrace elektrolytu příliš vysoká, dojde nadměrnou absorpcí k prasknutí kapičky a uvolnění elektrolytu do vodné fáze. V důsledku toho poklesne viskozita emulze. Tomuto jevu se dá zabránit přidáním elektrolytu do vodné fáze. Aby nedocházelo k nekontrolovatelné fluktuaci viskozity během skladování a následného použití provádí se pravidelné kontroly obsahu elektrolytu v emulzi.

2.4.1 Třídění asfaltových emulzí

Asfaltové emulze dělíme do tří tříd:

- Kationaktivní emulze
- Anionaktivní emulze
- Neionogenní emulze

První dvě jsou nejrozšířenější a používají se při stavbě a opravě silnic. Neionogenní emulze se stále více stávají emulzemi technologickými. Třídění emulzí na kationaktivní, anionaktivní a neionogenní je odvozeno z celkového náboje uděleného asfaltovým kapičkám emulgátorem.

Asfaltové emulze lze rozdělit také z hlediska rychlosti štěpení, tedy stability emulze. Podle tohoto kritéria se asfaltové emulze dělí na rychloštěpné, středněštěpné a pomaluštěpné [4, 7].

2.4.2 Emulgátory

Vlastnosti asfaltových emulzí značně závisí na použitém emulgátoru. Emulgátor má schopnost snižovat povrchové mezifázové napětí v důsledku orientace molekul na povrchu. Emulgátor pokrývá povrch rozptýlené fáze a tedy zamezuje koagulaci kapiček.

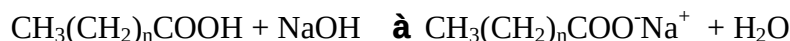
Chemické emulgátory, použité při produkci anionaktivních a kationaktivních emulzí, se skládají z dlouhého uhlovodíkového řetězce zakončeného polární skupinou. Uhlovodíkový řetězec je lipofilní a má tedy afinitu k asfaltu, kdežto polární skupina je hydrofilní a tedy má afinitu k vodě. Molekula emulgátoru se orientuje tak, aby uhlovodíkový řetězec byl pevně vázán k asfaltu a polární funkční skupina byla umístěna na fázovém rozhraní mezi asfaltem a vodou [4, 7].

Dříve byly jako emulgátory používány látky jako dobytčí krev, hlína, mýdlo.

Protože se zvedly požadavky na vlastnosti asfaltových emulzí, hledaly se jiné účinnější látky.

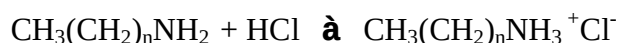
Mnoho chemických emulgátorů je běžně komerčně dostupných [5].

Anionaktivní emulgátory disociují ve vodě, kde vytváří záporně nabitě povrchově aktivní ionty. Tyto emulgátory jsou nejčastěji na bázi vyšších mastných kyselin, které jsou zmýdelněny hydroxidem sodným nebo hydroxidem draselným. Koloidní vlastnosti se projevují pouze u solí těch mastných kyselin, u nichž počet atomů uhlíku v řetězci není menší než deset a větší než dvacet. Typická reakce lze popsat následující rovnicí:



Jako anionaktivní emulgátory se používají i látky obsahující aktivní skupinu sulfoskupinu.

Kationaktivní emulgátory tvoří při disociaci ve vodě kladně nabitě povrchově aktivní ionty. Jedná se většinou o deriváty mono-, di- nebo polyaminů mastných kyselin. Protože jsou tyto aminy nerozpustné ve vodě, roztok emulgátoru se upravuje reakcí se zředěnou kyselinou chlorovodíkovou nebo octovou za vzniku soli aminu:



Neionogenní emulgátory jsou látky, jejichž molekuly nejsou schopny disociovat. Molekuly takových emulgátorů se obvykle skládají z dlouhého řetězce s několika polárními, ale neionogenními skupinami na konci, které zabezpečují rozpustnost těchto sloučenin.

Většinou jsou to hydroxylové nebo esterové skupiny. Neionogenní emulgátory mohou být chemická činidla nebo přírodní materiály např. anorganické jíly.

Jíly se usazují na povrchu asfaltových kapiček v podobě destiček a vytváří fyzikální bariéru spojování. Vodná fáze jílové emulze je v podstatě vodná disperze jílu. Jíly se někdy používají ve spojení s anionaktivními emulgátory, pak vznikají mýdlo/jílové emulze. Obecným příkladem neionogenního emulgátoru jsou sloučeniny vznikající při reakci jedné

molekuly vysokomolekulární kyseliny (nebo jiné organické sloučeniny, alkoholu, fenolu) s několika molekulami ethylenoxidu [4, 5].



2.4.3 Výroba emulze

Mýdlová emulze

Hlavní zařízení pro výrobu emulzí obsahuje rychlé, vysokosmykové mechanické zařízení. Zde se asfalt dělí na malinké kapičky, které jsou smíchány s roztokem emulgátoru.

Koloidní mlýn má rychlý rotor a stator, které mohou být drážkované nebo hladké. Rotor se otáčí rychlostí 1000 až 6000 ot/min. Otvor mezi rotorem a statorem může být nastavitelný a pohybuje se v rozmezí 0,25 až 0,5 mm.

Horký asfalt a vodná fáze jsou přiváděny odděleně do mlýnu, kde se smísí a jsou podrobeny intenzivnímu stříhu mezi rotorem a statorem, které rozptýlí asfalt do vodné fáze ve formě drobných kapiček. Emulgátor z vodné fáze se rozptýlí po fázovém rozhraní a zabraňuje tak zpětné koagulaci vzniklých asfaltových kapiček.

Distribuce velikosti kapiček u typické emulze je následující [5]:

menší než 1 µm.....	28%
1-5 µm.....	57%
5-10 µm	15%

Teplota asfaltu a vodné fáze na vstupu do koloidního mlýna závisí na obsahu asfaltu v připravované emulzi. Viskozita asfaltu na vstupu do mlýnu by neměla překročit 0,2 Pa.s, proto se používá teplota v rozsahu 100 až 140°C. Teplota vodné fáze se nastavuje tak, aby teplota emulzí byla okolo 90°C (teplota nad 100°C je možná při zvýšeném tlaku) [4].

Při přidávání emulgátoru do vody musí některé emulgátory např. u kationtaktivních emulzí nejčastěji aminy, reagovat s kyselinou, aby došlo k jejich rozpuštění. Do vody se současně dávkuje další přísady jako regulátory, odpěňovače, chlorid vápenatý pro zlepšení

stálostí emulze, někdy také petroleje. Kdežto jiné, u anionaktivních emulzí nejčastěji mastné kyseliny, musí být zmýdelněny za horka alkálií před smícháním s vodou.

Jílové emulze

Systémy neionogenní, jako jíly, nevyžadují přípravu disperze před výrobou.

Asfaltové emulze obsahující samotný jílový emulgátor se nevyrábí v koloidním mlýně. Jíl je výborný stabilizátor, ale špatný emulgátor. Jílová emulze je vyráběná v pomalu se otáčejících mixérech kvůli jejich konzistenci [4].

Mýdlo-jílové emulze

Mýdlo-jílové emulze jsou dosti významné, ačkoliv reprezentují pouze malou procentuální část z celkového množství vyráběných asfaltových emulzí. Jsou používány v aplikacích pro vyplnění spojů a zároveň musí mít vysokou odolnost proti toku při vysokých teplotách. Pro výrobu mýdlo-jílových emulzí není potřebné zvláštní zařízení [4].

2.4.4 Použití asfaltové emulze

Asfaltové emulze se nejčastěji používají ve stavebnictví při výstavbě silnic a dálnic a jejich povrchových úprav. Další aplikace asfaltu a asfaltových emulzí je v průmyslu a zemědělství. Asfalt je levný a vysoce efektivní materiál, proto se používá pro nátěry které zajišťují antikorozní odolnost a izolaci proti vlhkosti [4].

Asfalt se využívá jako zvuková izolace, kde slouží jako tlumič vibrací v několika aplikacích: zvukové tlumení panelů, zvukové tlumení v motoru a zvukové tlumení na stavbách [4].

Další použití asfaltu je v elektrotechnickém průmyslu jako elektrická izolace, díky jeho výborným dielektrickým vlastnostem, odolnosti proti vodě, chemikáliím a jeho termoplastických vlastnostech, které umožňují jednoduché zpracování při výrobě. Používá se např. při výrobě baterií, transformátorů, izolačních kabelů a pásků, kondenzátorů atd. [4].

Speciální použití asfaltu:

Z enviromentálního hlediska je asfalt nejčastěji využíván pro stabilizaci odpadu. Použití asfaltových emulzí jako pojiv pro účely stabilizace a solidifikace je známo už řadu let a to převážně v jaderné energetice, kde se asfaltové emulze používá pro stabilizaci a solidifikaci odpadních a oplachových vod, obsahujících velké množství solí, hlavně borátů a nitrátů. V jaderných elektrárnách Dukovany a Temelín v České Republice se radioaktivní odpad smíchává s asfaltem v poměru 1: 1 ve vakuové odparce a tato směs se dává do oboustranně pozinkovaných sudů, které se ukládají do meziskladu radioaktivního odpadu v areálu jaderných elektráren [7, 12].

Asfaltové emulze se používají pro stabilizaci půd kontaminovaných ropnými látkami, díky čemuž dojde k snížení nebezpečnosti těchto půd. Zneškodňování se provádí převedením odpadu na bezpečnější netoxickou formu, kterou můžeme využít pro výrobu dlaždic, cest a chodníků [13].

Účelem studie [14] bylo vyšetřit možnost použití různých plastických odpadů obsahujících vysokohustotní polyethylen, jako polymerového pojiva v asfaltové emulzi. Pojivo použité v horké směsi asfaltu bylo připraveno smícháním HDPE v 4 –6 % a 8% (což je hmotnost optimálního složení pojiva) při teplotě 145 až 155 a 165°C a 5 - 15 a 30 min doby smíchávání. Zjistilo se, že po úpravách odpad poskytuje lepší odolnost proti trvalému poškození, které je způsobeno jeho vysokou stabilitou, což přispívá k cirkulaci plastických odpadů stejně jako ochraně životního prostředí.

Autoři studie [15] o asfaltových pojivech se zabývali zkoumáním deformačních vlastností různých upravených nebo neupravených asfaltových pojiv a také asfaltových směsí. Test pojiv byl prováděn za pomoci dynamického smykového deformátoru, zatímco test asfaltové směsi byl prováděn aparaturou vyvinutou speciálně pro tento účel. Do testu byla zařazena procesně upravená polymerová pojiva. Dále pak spojitě a nespojitě klasifikované asfaltové směsi. Veličina deformovatelnosti vyjadřuje lineární kritérium závislosti tlaku pro obě pojiva (10,000 mikrodeformací) a asfaltových směsí (100 mikrodeformací) na vysoké hodnotě tuhosti a vysokoteplotního tlaku závisujícího přímo na kritériích pro elastomerově

upravená pojiva. Charakteristika deformovatelnosti u asfaltové směsi byla podobná s odlišnostmi v komplexním modulu.

Studie [16] se zabývá účinkem čtyř příměsí, jmenovitě dvou mastných aminů (Wetfix I, Lilamin VP 75P), katalyzátoru a polymeru, na poškození způsobené vlhkostí na asfaltových směsích. Přísady použité v této studii snížily úroveň poškození způsobeného vlhkostí v asfaltových směsích. Minimum přijatelných podílů nepřímé tažné síly (0,70) je dosaženo použitím katalyzátoru, 0,2 % Wetfixu a 0,4 - 0,6% lilaminu VP 75P v asfaltové směsi. Podíl nepřímé tažné síly se může snížit díky relativně vyšší pevnosti suchého vzorku.

Autoři článku [17] zjistili, že teplota tání asfaltu se zvýšila ze 44 na 81 °C přidáním 7 obj. % sazí. Doprovodným jevem je zvýšení modulu uložení, snížení útlumové kapacity a snížení elektrického odporu. Všechny tyto vlivy se zvýší se zvýšením obsahu sazí. Saze a písek dohromady jsou pro nárůst teploty tání mnohem efektivnější než pouze samotné saze nebo písek. Saze jsou více efektivní než křemičité výpary pro rostoucí teplotu tání, ale méně efektivní pro nárůst modulu uložení.

Další studie [18] se zabývá viskózními vlastnostmi upravených recyklovaných polymerních pojiv v široké škále teplot. Ze získaných experimentálních hodnot můžeme říci, že viskózní vlastnosti pojiv při vysoké teplotě jsou vylepšeny přidáním recyklovaného EVA kopolymeru v hodnotě, která závisí na pojivovém infiltračním stupni. Tyto změny v mikrostruktuře mají významný vliv na tokové vlastnosti asfaltu a na jeho vnitřní strukturu. Jako důsledek může být zváženo použití recyklované EVA. Je to přijatelná alternativa jak z pohledu ekonomického, tak z pohledu životního prostředí.

Asfalt se používá již od starověku pro různé účely a od 17. století je používán také malíři. Asfalt jako pigmentový materiál se známým místem původu před začátkem 19. století je velmi vzácný. Metody plynové chromatografie společně s celkovou spektrometrií byly použity k popsání unikátního asfaltového vzorku z kolekce malířských materiálů z počátku 19. století. Původ tohoto vzorku byl zjišťován porovnáváním se současným vzorkem asfaltu z Mrtvého moře. Oba vzorky obsahovaly vypařující se sadu sloučenin a také pyrolyzující materiály vyvíjející se z asfaltu. Výsledky ukázaly, že asfaltový vzorek z počátku 19. st. z Hafkenscheidské kolekce je skutečně opravdový asfalt, který vykazuje

mnoho podobností se vzorkem asfaltu z Mrtvého moře, které je tudíž považováno za možnou oblast původu [19].

Další vědecká výzkumná práce [20] se zabývá stabilizací půdy kontaminované ropou pomocí asfaltových emulzí. V této studii byla popsána S/S půd kontaminované ropou pomocí asfaltových emulzí. Jednalo se o šest různých zemin z šesti různých míst, tyto půdy obsahovaly méně než 1% uhlovodíků. Tři z těchto půd byly kontaminovány topným olejem, u zbylých tří se jednalo o znečištění benzínem. U půd kontaminovaných ropnými oleji se koncentrace znečišťující látky pohybovala v rozmezí hodnot od 1,100 ppm do 6,600 ppm a u půd kontaminovaných benzínem činily naměřené hodnoty u nejnižší 25 ppm a u nejvyšší 1500 ppm. Použity byly tři typy komerčních asfaltových emulzí : anionaktivní rychloštěpná, anionaktivní pomaluštěpná a kationaktivní pomaluštěpná emulze. Vzhledem k tomu, že anionaktivní rychloštěpná asfaltová emulze a také její produkty byly příliš viskózní, byla z testování vyloučena a pracovalo se nadále pouze se zbylými dvěmi. Pro test vyluhovatelnosti se jako vyluhovací médium používala deionizovaná voda o $\text{pH} = 6,8$ a teplotě 25°C . Důvodem pro výběr tohoto média bylo získání reprezentovatelnějších výsledků pro materiály na povrch vozovek, než při použití kyselého média. Pro testy byl výsledný produkt solidifikace drcen. Použita byla směs asfaltové emulze a substrátu, tato byla umístěna do kovové formy o hraně 50 mm, stlačena na 50 atmosfér a ponechána k vytvrzení čtyři dny při teplotě 60°C . Forma s vytvrzeným produktem byla umístěna do 480 mm skleněného kontejneru uzavřeného teflonovým septem tak, aby dutina mezi zkušebním tělesem a stěnami kontejneru byla vyplněna vyluhovacím médiem. Kontejner byl umístěn na třepáčku. Po dobu 96 hodin probíhalo třepání. V analyzovaném médiu nebyly stanoveny žádné uhlovodíky mimo iso-oktanu, který byl nalezen ve dvou vzorcích. Jako nejvhodnější asfaltová emulze pro stabilizaci se ve studii půd kontaminovaných ropou ukázala kationaktivní pomaluštěpná emulze, která dosahovala velmi stabilních hodnot.

Experimentální výzkum [21] byl proveden na kompozitu cement-asfaltová emulze (CAEC), při kterém byl asfalt vložen jako ochranná vrstva mezi drsný agregát a vzorek cementové malty. Agregát obalený vrstvou asfaltové emulze byl rozptýlen do vzorku cementové malty. Pro zhodnocení vlastností CAEC byly použity laboratorní testy na únavu materiálu, sílu, pevnost, teplotní citlivost a tlakovou zátěž. Předběžné výsledky testů ukázaly, že CAEC má většinu vlastností cementu i asfaltu, konkrétně pak dlouhou životnost a

nízkou teplotní citlivost cementového betonu. Tato experimentální studie navrhl, že CA-EC by mohl být alternativní cestou základního vývoje materiálů pro chodníky a dlažby.

Aplikace asfaltových emulzí pro S/S odpadů je jedna z poměrně nových technologických metod, o čemž svědčí minimální počet prací publikovaných ve světové literatuře.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

V rámci předložené práce byly používány následující materiály: zvolený odpad, vybrané vodné asfaltové emulze.

3.1.1 Odpad

Jedná se o vzorky odpadu z výbuchové komory KVE-2, což je poloautomatické diskontinuální technologické zařízení tvořené dvěma hydraulicky otevíranými polokoulemi s celkovým vnitřním objemem 1,9 m³. Komora je dimenzována na výbuch 2 kg trhaviny, vytvářející max. 2 Nm³ plyných zplodin o počáteční teplotě cca 2000°C, které jsou tělesem komory rychle zchlazeny na výstupní teplotu max. 50°C.

Trhavina je složena z primární směsi, která obsahuje azid olovnatý, tricinát olovnatý (styfnát olovnatý), třaskavá rtuť (OCN, fulminát rtuťnatý), chlorečnan draselný, dusičnan barnatý, sulfid antimonitý a sekundární směsi, která obsahuje trinitrotoluen, pentrit (pentaerythritetranitrát) a tetryl (trinitrofenylmethylnitramin).

Vzorek **A** je odpad z prostoru výbuchové komory, ze kterého byly odstraněny kusy železa (zbytky z obalů trhavin). Jedná se o hrudkovitý materiál. Vzorek **B** je odpad zachycený v textilním filtru na vstupu filtračního zařízení pro čištění povýbuchových zplodin. Jedná se o velmi jemný prášek šedé barvy.

Ve vzorcích odpadu byly stanoveny základní charakterizující parametry, které jsou uvedeny v **Tab. I**.

Tab. I: Základní charakteristika odpadů

odpad	sušina [%]	sypná hmotnost [g.cm ⁻³]	hustota [g.cm ⁻³]	ztráta žíháním při 800°C [%]
A	99,95	3,1	7,1	0,70
B	98,56	5,6	5,4	3,26

3.1.2 Asfaltové emulze

Přehled v této práci testovaných vodných asfaltových emulzí, které byly získány od různých evropských výrobců a jejich ověření, je uveden v **Tab.II**. Jak je vidět sušina AE se vždy přibližně rovná deklarovanému obsahu asfaltu.

Tab. II: Vlastnosti použitých AE

Emulze	Typ emulze	Výrobce	pH		obsah asfaltu [%]	
			Hodnoty udané výrobcem	Stanovené hodnoty	Hodnoty udané výrobcem	Stanovená sušina
Latexfalt	anionaktivní	Latexfalt (NL)	10,0-11,5	*	60	63,65
Kabebit	anionaktivní	Katran (CRO)	11	8,5	58-60	58,93
Stabiel-A	anionaktivní	Eshalite (NL)	2,0-3,0	3	59-61	58,33
L 03/05	kationaktivní	Stavby silnic a železnic (CZ)	7	7.5	55	53,00

* hodnoty nebylo možno zjistit, kvůli zabarvení vyštěpené vody (měřeno pH papírkem)

3.2 Použité metody

3.2.1 Stanovení sušiny AE

Do připravených hliníkových misek bylo naváženo cca 60 g AE. Sušení probíhalo do konstantní hmotnosti v sušárně při teplotě 105 °C.

3.2.2 Použité přístroje

- Atomový absorpční spektrofotometr, GBC 933 AA, výrobce Scientific Equipment Pty Ltd., Austrálie
- Konduktometr LF 3000, výrobce Wiessenschaftlich – Technische Werkstätten, Ltd., Německo
- Digitální pH/mV metr CPH 52, výrobce WTW, Česká republika
- Mechanická třepačka Typ LT 2, výrobce Sklárný Kavalier a.s. Česká republika
- Multifunkční kuchyňský hnětač, výrobce Kitchen Aid, USA

- Analyzátor rtuti AMA (Advanced Mercury Analyser), výrobce Altec s.r.o Česká republika

Ostatní nástroje jsou v běžném vybavení chemicko – analytické laboratoře.

3.2.3 Vodný výluh neupraveného odpadu

Vodný výluh byl připravován podle platné legislativy v ČR, což znamenalo, že poměr sušina odpadu:voda činil 1:10. Třepání bylo prováděno v uzavřených nádobách po dobu 24 hodin. Po skončení třepání byl odpad zfiltrován přes skleněný filtr (střední velikost pórů $1,0\ \mu\text{m}$) a po následném okyselení byly vzorky analyzovány na atomovém absorpčním spektrofotometru. Postup je shodný s postupem uvedeným ve vyhlášce Ministerstva životního prostředí č. 383/2001 Sb., Příloha č. 4.

3.2.4 TCLP Test

Jedná se o testovací metodu, která simuluje působení kyselého vyluhovacího media na odpad, ať už jde o působení kyselin v tělese skládky nebo kyselých dešťů. V případě potenciálního vyluhování kovových polutantů není možno TCLP test pominout (řádové zvyšování rozpustnosti kovových iontů v kyselém prostředí).

Jako vyluhovací médium se používá buď acetátový pufr o $\text{pH} = 4,93 \pm 0,05$ (extrakční kapalina #1) nebo roztok kyseliny octové o $\text{pH} = 2,88 \pm 0,05$ (extrakční kapalina #2). Výběr extrakční kapaliny se provádí na základě testu alkality a pufrací kapacity odpadu následovně. K 5,0 g pevné fáze vzorku odpadu se v 500 ml Erlenmayerově baňce přidá 96,5 ml destilované vody, míchá se 5 minut pomocí elektromagnetického míchadla a změří se hodnota pH. Je-li $\text{pH} < 5,0$ použije se extrakční kapalina #1. Pokud je hodnota $\text{pH} > 5,0$, přidá se 3,5 ml 1N HCl, promíchá se, zakryje se hodinovým sklíčkem a zahřeje na 50°C po dobu 10 minut. Následně se roztok ochladí na laboratorní teplotu a změří se jeho hodnota pH. Pokud je nyní hodnota $\text{pH} < 5,0$ použije se extrakční kapalina #1, je-li stále hodnota $\text{pH} > 5,0$ použije se extrakční kapalina #2.

Pro TCLP test činí minimální navážka odpadu 100 g a velikost částic odpadu musí být menší než 1 cm (pokud není splněna tato podmínka, musí se odpad upravit na tuto závislost). K vlastnímu testu se použije takové množství příslušné extrakční kapaliny, které od-

povídá dvacetinásobku hmotnosti pevné fáze odpadu, tj. na 100 g odpadu 2 litry extrakční kapaliny. Po 18 ± 2 hodinách třepání se výluh zfiltruje přes filtr ze skleněných vláken s velikosti pórů 0,6 až 0,8 μm a filtrát se podrobí chemické analýze.

TCLP vyluhovací test je určen pro odpady obsahující těžké kovy (není vhodný pro odpad obsahující těkavé organické látky) a je určen pro přesnější simulaci reálných podmínek na skládce.

3.2.5 Příprava zkušebních těles stabilizovaného odpadu

Pro vývoj uspokojivého postupu S/S byla připravována zkušební tělesa z odpadu a testovaných asfaltových emulzí. Příprava těles byla prováděna na kuchyňském hnětači (univerzální robot). Před podrobením zkušebního tělesa TCLP testu bylo vytvořené těleso ponecháno 5-7 dní schnout, aby se veškerá AE vyštěpila.

3.2.6 Postupy používané při tvorbě zkušebních těles

Jednokrokový přídavek AE

Nádoba hnětače se umístí na váhy a s přesností na jedno desetinné místo gramu se naváží dané množství odpadu. K odváženému množství odpadu se přidá dané množství asfaltové emulze. Směs se důkladně promíchá (asi 5 minut) ve hnětači. Po důkladném promíchání se směs vyklopí popřípadě přenesse pomocí škrabky na PE folii, kde se ponechá volně vyschnout za laboratorních podmínek (relativní vlhkost vzduchu 20%-30%, teplota 22°C).

Dvukrokový přídavek AE

K odváženému množství odpadu se přidá první část asfaltové emulze. Směs se důkladně promíchá (asi 5 minut) v kuchyňském hnětači. Po promíchání se směs vyklopí, popřípadě přenesse pomocí škrabky na PE folii, kde se ponechá volně vyschnout za laboratorních podmínek (relativní vlhkost vzduchu 20%-30%, teplota 22°C) po dobu minimálně tří dnů.

Pro druhý krok se směs z PE folie převede do nádoby hnětače a přidá se dané množství asfaltové emulze. Směs se znovu důkladně promíchá v kuchyňském hnětači dokud AE neobalí všechny částice. Po promíchání se směs vyklopí, popřípadě přenesse pomo-

cí škrabky na PE folii, kde se ponechá volně vyschnout za laboratorních podmínek (relativní vlhkost vzduchu 20%-30%, teplota 22°C).

Tříkrokový přídavek AE

1. krok

K odváženému množství odpadu se přidá podíl asfaltové emulze. Směs se důkladně promíchá (asi 5 minut) v kuchyňském hnětači. Po důkladném promíchání se směs vyklopí, popřípadě přenesse pomocí škrabky na PE folii, kde se ponechá volně vyschnout za laboratorních podmínek (relativní vlhkost vzduchu 20%-30%, teplota 22°C) po dobu minimálně tří dnů.

2. krok

Vysušený solidifikát z prvního kroku se převede z fólie do nádoby hnětače a přidá se druhé část asfaltové emulze. Směs se znovu důkladně promíchá ve hnětači dokud AE neobalí všechny částice. Po důkladném promíchání se směs vyklopí, popřípadě přenesse pomocí škrabky na PE folii, kde se ponechá volně vyschnout za laboratorních podmínek (relativní vlhkost vzduchu 20%-30%, teplota 22°C) po dobu minimálně tří dnů.

Solidifikát z druhého kroku by měl být leskle černý a mírně lepivý.

3. krok

Vysušený solidifikát z druhého kroku se převede z fólie do nádoby hnětače a přidá se třetí požadované množství asfaltové emulze a směs se znovu důkladně promíchá v kuchyňském hnětači dokud AE neobalí všechny částice. Po důkladném promíchání se směs vyklopí, popřípadě přenesse pomocí škrabky na PE folii, kde se ponechá volně vyschnout za laboratorních podmínek (relativní vlhkost vzduchu 20%-30%, teplota 22°C) po dobu minimálně tří dnů.

Čtyřkrokový přídavek AE

Čtyřkrokový postup je analogii předcházejícího postupu. Proto jsou první tři kroky popsány jen schematicky. Rozdílný je v tom, že asfaltová emulze je přidávána ve čtyřech krocích k odpadu. U všech kroků je nutno v průběhu míchání stírat přilepený odpad ze stěny nádoby hnětače stěrkou.

1.krok:

První krok je naprosto shodný s prvním krokem předchozího tříkrokového postupu.

2.krok:

Postup přípravy, vážení, doba míchání, doba sušení jsou naprosto shodné s druhým krokem předchozího tříkrokového postupu.

3.krok:

Vysušený solidifikát z předchozího kroku se přemístí do nádoby hnětače a postup přípravy, vážení, doba míchání, doba sušení jsou shodné s třetím krokem předchozího tříkrokového postupu.

4.krok:

Vysušená směs z předchozího kroku se přemístí do nádoby hnětače. Směs je většinou již silně lepivá a pokud ji chceme přemístit do nádoby je zapotřebí odtrhnout ji z fólie. Solidifikát není sypký, ale je tvořen převážně slepenými hrudkami. S výhodou se může použít pár otáček k roztrhání tohoto seskupení, nebo se pokusit ručně o roztržení tělesa na menší kousky pro lepší možnost míšení ve hnětači. Poté se nádoba i se solidifikátem umístí na váhu a po vytárování se přidá opět požadované množství přídatku asfaltové emulze. Po důkladném promíchání se vytvořená směs přemístí na PE fólii a ponechá se volně vyschnout cca 5 dní (relativní vlhkost vzduchu 20%-30%, teplota 22 °C).

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Úkolem předložené práce bylo stabilizovat odpad vznikající ve vojenském technickém ústavu výzbroje a munice, a to ve výbuchové komoře při likvidaci munice, pomocí asfaltových emulzí. Ke stabilizaci byly použity asfaltové emulze, které jsou popsány v **Tab. II.** Na počátku naší práce byly provedeny vodné a TCLP výluhy odpadů, v nichž jsme stanovili koncentrace Hg, Ni, Cu, Pb a Sb. Výsledky pro neupravený odpad A jsou uvedeny v **Tab. III.**, výsledky pro neupravený odpad B jsou uvedeny v **Tab. IV.**

Výsledkem testu pufrací kapacity pro neupravený hrudkový odpad A je použití extrakční kapaliny #1 jako vyluhovacího média. Pro neupravený prachový odpad B z filtru je to extrakční kapalina #2. Pro směs odpadu A s odpadem B v poměru 2 : 1 je vyluhovacím médiem extrakční kapalina #2.

Tab. III: Vodné a TCLP výluhy neupraveného odpadu A

	pH	k[mS/m]	c _{Hg} [mg/l]	c _{Ni} [mg/l]	c _{Cu} [mg/l]	c _{Pb} [mg/l]	c _{Sb} [mg/l]	c _{Ba} [mg/l]
vodný	11,10	15,7	< 0,05	0,026	0,200	152,875	-	-
limit	5,50-13,00	2000,0	0,050	50,000	-	10,000	-	-
TCLP 4.93	5,36	532,0	< 0,025	7,268	2,697	1278,250	1,232	5,865
limit	-	-	0,025	11,000	-	0,750	1,150	21,000

V tabulce jsou uvedeny průměrné hodnoty ze dvou stanovení vedle sebe.

κ - konduktivita výluhu

c_{Me} – koncentrace kovu ve výluhu

Tab. IV: Vodné a TCLP výluhy neupraveného odpadu B

	pH	k[mS/m]	c _{Hg} [mg/l]	c _{Ni} [mg/l]	c _{Cu} [mg/l]	c _{Pb} [mg/l]	c _{Sb} [mg/l]	c _{Ba} [mg/l]
vodný	11,64	578	1,085	0,027	0,420	13,840	0,149	-
limit	5,50-13,00	2000,0	0,050	50,000	-	10,000	-	-
TCLP 2.88	5,17	474,5	0,257	166,550	224,675	3708,250	3,404	23,690
limit	-	-	0,025	11,000	-	0,750	1,150	21,000

Neupravený odpad A i B obsahují nebezpečné polutanty, a sice rtuť, nikl, olovo, anti-mon a bariem. Úkolem práce bylo vyvinout optimální postup S/S pomocí vodné asfaltové emulze. U odpadu A i B byl nejvýznamněji překročen limit pro koncentraci olova. Krite-riem úspěšnosti vyvíjeného S/S postupu byla tedy koncentrace olova ve výluzích zkušebních těles.

Vyluhovatelnost kovových polutantů extrémně závisí na hodnotě pH vyluhovacího média, proto v této práci popisovaného stabilizovaného odpadu používáme jak TCLP test (1311 EPA method, USA), tak i vodný test dle legislativy ČR. Limitní hodnota koncentrace olova v TCLP výluhu je 0,75 mg/l, limitní koncentrace olova ve vodném výluhu je 10 mg/l.

Z výsledku je vidět, že u TCLP testu dochází u obou vzorků odpadu ke značnému vy-luhování olova. Koncentrace olova v kyselých výluzích obou odpadů značně překračují hodnotu 0,75 mg/l, což je limitní hodnota organizace EPA pro zařazení odpadu jako nebez-pečný. Proto pro hodnocení kvality S/S v této práci bude používán TCLP test.

4.1.1 Počáteční test emulzí

Pro posouzení toho jak jsou dané AE schopny stabilizovat odpad, byla vytvořena z testovaných AE zkušební tělesa tak, že se zvolené množství odpadu (pro odpad A 50 g a odpad B 15 g) smíchalo se zvoleným množstvím dané asfaltové emulze. Směs se důkladně promíchá (asi 5 minut) pomocí skleněné tyčinky ručně v kelímku. Po promíchání se směs vyklopí na PE folii, kde se ponechá volně vyschnout za laboratorních podmínek po dobu pěti dní (relativní vlhkost vzduchu 20% - 30%, teplota 22 °C). Po vysušení byla tělesa podrobena TCLP testu. Tyto výsledky jsou uvedeny pro odpad A v **Tab. V.** a pro odpad B v **Tab. VI.**

Tab. V.: Srovnání parametrů TCLP výluhů u testovaných AE pro odpad A

emulze	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	c_{Pb} [mg/l]
Kabebit	50	20	477	4,99	58,2
Kabebit	50	10	471	5,01	40,62
Stabiel-A	50	10	479	5,07	228,7
Latexfalt	50	18	469	5,01	5,652
Latexfalt	50	10	473	5,02	49,02
L 03/05	50	10	475	5,08	44,93

Z **Tab. V.** je patrné, že nejnižší množství vyloučeného sledovaného kovu a tudíž i nejlepších získaných výsledků S/S pro odpad A dosahuje anionaktivní emulze Latexfalt, dále pak Kabebit a L 03/05. Naopak nejhorších výsledků dosahuje anionaktivní emulze Stabiel-A. Srovnání parametrů TCLP výluhů bylo provedeno i s AE Gumoasfalt SA 7, ale z důvodu špatného obalení hrudek odpadu a vysokých koncentrací olova ve výluzích TCLP (c_{Pb} = cca 350 mg/l) byla emulze z dalších pokusů vyloučena.

Tab. VI.: Srovnání parametrů TCLP výluhů u testovaných AE pro odpad B

emulze	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	c_{Pb} [mg/l]
L 03/05	15	22,5	61,9	3,28	103,6
Latexfalt	15	22,5	53,4	2,82	0,924
Stabiel-A	15	22,5	67,7	3,04	29,42
Kabebit	15	22,5	52,9	2,93	17,395
L 03/05	15	35	57	3,21	97,75
Latexfalt	15	39	60	2,84	4,072

Z **Tab. VI.** je patrné, že nejnižší množství vyloučeného sledovaného kovu a tudíž i nejlepších získaných výsledků S/S pro odpad B dosahuje také AE Latexfalt, dobré výsledky vykazuje i Kabebit a Stabiel – A. Nejhorší výsledky dosahuje AE L 03/05.

Mechanismem stabilizace je enkapsulace čili obalení odpadu vyštěpeným asfaltem z AE. Dosažené výsledky ukazují, jak která AE při jednoduché jednokrokové enkapsulaci

dokáže obalit odpad a zabránit tak vyluhování olova. V případě anionaktivní emulze Latexfalt vidíme, že se u dopadu A i B výrazně snížil obsah olova.

Jak ukázaly orientační experimenty, stabilizace olova je i u nejlepší emulze zatím nedostatečná. Proto dalším krokem pro posouzení jak je daná AE schopna stabilizovat odpad, bylo použití dvoukrokového postupu přípravy zkušebních těles. Po vysušení byla tato tělesa podrobena TCLP testu. Tyto výsledky jsou uvedeny pro odpad A v **Tab. VII.** a pro odpad B v **Tab. VIII.**

Tab. VII.: Parametry TCLP výluhů u odpadu A stabilizovaného dvoukrokovým postupem

emulze	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	C_{Pb} [mg/l]
L 03/05	100	20	475	4,98	41,856
Latexfalt	100	20	473	4,99	19,665
Kabebit	100	20	472	5	15,74
Stabiel-A	100	20	474	5,03	36,9

Pro první krok u odpadu A bylo k odváženému množství 20 g odpadu přidáno 10 g asfaltové emulze. Směs se důkladně promíchá (asi 5 minut) v kuchyňském hnětači. Pak se směs vyklopí popřípadě přenesse pomocí škrabky na PE folii, kde se ponechá volně vyschnout za laboratorních podmínek (relativní vlhkost vzduchu 20%-30%, teplota 22 °C) po dobu minimálně tří dnů.

Pro druhý krok byla směs z PE folie převedena do nádoby hnětače a přidalo se 10 g asfaltové emulze. Směs byla znovu důkladně promíchána v kuchyňském hnětači dokud AE neobalila všechny částice. Po promíchání se směs vyklopí, popřípadě přenesse pomocí škrabky na PE folii, kde se ponechá volně vyschnout za laboratorních podmínek.

Tab. VIII.: Parametry TCLP výluhů odpadu B stabilizovaného dvoukrokovým postupem

emulze	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	C_{Pb} [mg/l]
L 03/05	15	35	60,5	3,23	82,625
Latexfalt	15	22,5	51,2	2,84	3,755
Stabiel-A	15	22,5	120	3,64	252,45
Kabebit	15	22,5	74,5	3,23	70,325

Pro první krok u odpadu B bylo k odváženému množství 15 g odpadu přidáno 10 g (AE L 03/05 se přidá 15 g) asfaltové emulze. Ve druhém kroku byla směs z PE folie převedena do nádoby hnětače a přidalo se 12,5 g (AE L 03/05 se přidalo 20 g) asfaltové emulze.

Z výsledku je vidět, že pro odpad A dosahují dobrých výsledků AE Latexfalt a Kabebit. U odpadu B dobrého výsledku dosáhla jen AE Latexfalt. Naopak velmi špatných výsledků u obou odpadů dosáhla AE Stabiel-A, proto s ní v dalších experimentech nebude pracováno.

4.1.2 Srovnání vícekrokových přídavek AE

Jelikož ani zkoušený dvoukrokový postup nevedl k výsledkům, které by vyhovovaly limitním hodnotám organizace EPA, bylo tedy nutné vyzkoušet zvýšení počtu kroků stabilizace a zvýšení dávkování AE u dvoukrokového přídávku. Tyto výsledky jsou uvedeny pro odpad A v **Tab. IX.** a pro odpad B v **Tab. X.**

Tab. IX.: Srovnání parametrů TCLP výluhů odpadu A stabilizovaného více-krokovým postupem

technologie	emulze	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	C_{Pb} [mg/l]
dvoukroková	Latexfalt	100	40	453	4,93	1,267
	L 03/05	100	50	457	4,95	0,948
	Kabebit	100	50	461	4,93	0,8
tříkroková	Latexfalt	100	40	454	4,94	0,173
	L 03/05	100	50	456	4,95	0,285
	Kabebit	100	50	457	4,93	0,31
čtyřkroková	Latexfalt	100	40	455	4,94	0,508
	L 03/05	100	50	457	4,95	0,284
	Kabebit	100	50	464	4,94	0,359

Přídavky AE Latexfalt byly u dvoukrokového přídavku v 1. kroku 20 g AE a ve 2. kroku rovněž 20 g AE. U tříkrokového přídavku AE Latexfalt bylo dávkováno v 1. kroku 10 g AE, v 2. kroku 10 g AE a ve 3. kroku 20 g AE. U čtyřkrokového přídavku AE Latexfalt bylo dávkováno ve všech krocích 10 g AE.

Přídavky AE L 03/05 a Kabebit byly u dvoukrokového přídavku v 1. kroku 20 g AE a ve 2. kroku 30 g AE. U tříkrokového přídavku bylo dávkováno v 1. kroku 15 g AE, v 2. kroku 15 g AE a ve 3. kroku 20 g AE. U čtyřkrokového přídavku AE bylo dávkováno v 1. kroku 10 g AE, v 2. kroku 12,5 g AE, ve 3. kroku 12,5 g AE a v posledním kroku 15 g AE.

Tab. X.: Srovnání parametrů TCLP výluhů odpadu B stabilizovaného více-krokovým postupem

technologie	emulze	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	C_{Pb} [mg/l]
dvoukroková	Latexfalt	30	45	49,4	2,83	3,23
	L 03/05	20	50	49	2,92	10,57
tříkroková	Latexfalt	30	45	51,1	2,83	2,072
	L 03/05	20	50	50,1	2,86	1,256
čtyřkroková	Latexfalt	30	45	51,3	2,84	1,231
	L 03/05	20	50	56,1	2,93	10,06

Přídavky AE Latexfalt byly u dvoukrokového přídavku v 1.kroku 20 g AE a ve 2. kroku 25 g AE. U tříkrokového přídavku bylo dávkováno v 1. kroku 12,5 g AE, v 2. kroku 15 g AE a ve 3. kroku 17,5 g AE. U čtyřkrokového přídavku bylo dávkováno v prvních třech krocích 10 g AE a ve čtvrtém kroku 15 g AE.

Přídavky AE L 03/05 byly u dvoukrokového přídavku v 1. kroku 20 g AE a ve 2. kroku 30 g AE. U tříkrokového přídavku bylo dávkováno v 1. kroku 15 g AE, v 2. kroku 15 g AE a ve 3. kroku 20 g AE. U čtyřkrokového přídavku bylo dávkováno v 1. kroku 10 g AE, v 2. kroku 12,5 g AE, ve 3. kroku 12,5 g AE a v posledním kroku 15 g AE.

Z **Tab. IX.** je vidět, že koncentrace olova jsou pro AE Latexfalt pro tříkrokový a čtyřkrokový přídavek pod limitem vyhovujícím hodnotám organizace EPA (zvýrazněny tučně). Pomocí dvoukrokového přídavku je hodnota o něco málo větší než požadovaný limit. U AE L 03/05 a Kabebit se hodnoty koncentrace olova u tříkrokového a čtyřkrokového přídavku dostaly také pod limit vyhovující hodnotám organizace EPA a také u dvoukrokového přídavku jen slabě limit překročily. U prachového odpadu B nebylo dosaženo výsledků, které by splňovaly limit pro koncentraci olova vyhovujícím limitním hodnotám organizace EPA.

4.1.3 Dvoukrokový přídavek AE

Z předchozích výsledků je patrné, že u dopadu A je možné dosáhnout uspokojivých výsledků. Pro další experimenty byly používány dvě asfaltové emulze - Latexfalt a L 03/05. Výsledky z předchozích experimentů napověděly, že dvoukrokový postup stabilizace by mohl být dostatečný. Bylo nutné však změnit dávkování AE. Pro další posouzení, zda jsou výsledky reprodukovatelné, byla vytvořena zkušební tělesa dvoukrokovým postupem třikrát vedle sebe a po vysušení znovu podrobena TCLP testu. Tyto výsledky jsou uvedeny v **Tab. XI.**

U odpadu B nebylo dosaženo tak dobrých výsledků. Proto bylo zvýšeno dávkování AE a byla vytvořena zkušební tělesa třikrát vedle sebe a po vysušení byla podrobena TCLP testu. Tyto výsledky jsou uvedeny v **Tab. XII.**

Tab. XI.: Ověření dvoukrokového postupu pro odpad A

emulze	těleso	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	c_{Pb} [mg/l]
Latexfalt	1	50	20	465	4,88	0,241
Latexfalt	2	50	20	466	4,89	0,367
Latexfalt	3	50	20	465	4,89	0,442
průměr						0,350
L 03/05	1	50	25	461	4,91	0,483
L 03/05	2	50	25	465	4,91	0,554
L 03/05	3	50	25	466	4,91	0,711
průměr						0,582

U prvního kroku u odpadu A bylo k odváženému množství 50 g odpadu přidáno 7,5 g AE Latexfalt (AE L 03/05 se přidalo 10 g). Pro druhý krok byla směs z PE folie převedena do nádoby hnětače a přidalo se 12,5 g AE Latexfalt (AE L 03/05 se přidalo 15 g).

Poznámky: Při míchání směsi AE Latexfalt s odpadem v kuchyňském hnětači vznikla kašovitá směs, která výborně pokryla všechny hrudkovité částice odpadu. Během míchání odpadu s AE L 03/05 pravděpodobně docházelo k chemické reakci a následné tvorbě bublinek.

Tab. XII.: Srovnání TCLP výluhů odpadu B stabilizovaného dvoukrokovým postupem

emulze	těleso	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	c_{Pb} [mg/l]
Latexfalt	1	20	35	49,5	2,96	0,825
Latexfalt	2	20	35	51,9	2,93	1,752
Latexfalt	3	20	35	45,9	3,06	0,757
průměr						1,111
L 03/05	1	20	60	52,6	2,95	2,525
L 03/05	2	20	60	57,2	2,95	3,410
L 03/05	3	20	60	51,9	2,95	2,322
průměr						2,752

U prvního kroku u odpadu B bylo k odváženému množství 20 g odpadu přidáno 15 g AE Latexfalt (AE L 03/05 se přidalo 25 g). Pro druhý krok byla směs z PE folie převedena do nádoby hnětače a přidalo se 20 g AE Latexfalt (AE L 03/05 se přidalo 35 g).

Poznámky: Při míchání směsi AE Latexfalt s odpadem v kuchyňském hnětači pravděpodobně probíhala reakce za vzniku bublinek. Během míchání odpadu s AE L 03/05 vznikla z počátku velmi řídká kaše ve které odpad plaval. Po uplynutí tří minut míchání přešla kaše na hrudky a velmi rychle zatuhla (= štěpení AE).

Z výsledků uvedených v **Tab. XI.** pro odpad A je vidět, že se podařilo splnit limit EPA pro koncentraci olova ve výluhu jak u AE Latexfalt tak u AE L 03/05. Výsledky uvedené v **Tab. XII.** pro odpad B ukázaly, že AE L 03/05 nesplňuje daný limit stejně jako AE Latexfalt, která tento limit jen velmi nepatrně překračuje.

4.1.4 Vodný výluh odpadních těles připravených dvoukrokovým přidavkem AE

Vzhledem k tomu, že bylo dosaženo prvních pozitivních výsledků u TCLP testu, pro tělesa připravená stejným postupem byl také pro kontrolu použit vodný výluh. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. XIII.**

Tab. XIII.: Vodný výluh těles připravených dvoukrokovým přidavkem AE pro odpad A

emulze	těleso	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	c_{Pb} [mg/l]
Latexfalt	1	50	20	0,16	5,8	<0.1
Latexfalt	2	50	20	0,24	5,1	<0.1
Latexfalt	3	50	20	0,19	4,85	<0.1
průměr						<0.1
L 03/05	1	50	25	0,68	5,4	<0.1
L 03/05	2	50	25	1,15	5,85	<0.1
L 03/05	3	50	25	0,45	5,45	<0.1
průměr						<0.1

Tab. XIV.: Vodný výluh těles připravených dvoukrokovým přídavkem AE pro odpad B

emulze	těleso	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	c_{Pb} [mg/l]
Latexfalt	1	20	35	2,8	6,1	<0.1
Latexfalt	2	20	35	2,04	5,85	0,166
Latexfalt	3	20	35	3,04	6,12	<0.1
průměr						<0.1
L 03/05	1	20	60	7,77	6,1	<0.1
L 03/05	2	20	60	2,29	5,87	<0.1
L 03/05	3	20	60	15,9	9,91	<0.1
průměr						<0.1

Limitní hodnota pro vodný výluh olova je 10 mg/l. Z výsledků je vidět, že všechny vodné výluhy vzorků připravených těles dvoukrokovým způsobem splňují limitní hodnotu pro olovo, jak pro AE L 03/05, tak i pro AE Latexfalt. Hodnoty koncentrace olova jsou ve všech vzorcích menší než 0,166 mg/l. Pro odpad A je dvoukrokový postup velmi vhodný pro splnění limitních hodnot jak u vodného výluhu, tak i u TCLP testu. Pro odpad B je dvoukrokový přídavek AE Latexfalt a L 03/05 rovněž velmi vhodný pro splnění limitních hodnot u vodného výluhu. Pro všechna tělesa byla rovněž provedeno stanovení na zjištění obsahu rtuti ve výluhu. Stanovení prokázalo nulový obsah rtuti pro všechny vzorky.

4.1.5 Jednokrokový přídavek

Další experimentální výzkum byl zaměřen na vývoj jednokrokového přídavku AE Latexfalt a L 03/05. Pro vzorek A se k odváženému množství 50 g odpadu přidalo 20 g AE Latexfalt (AE L 03/05 se přidalo 25 g). Výsledky jsou uvedeny v **Tab. XV.**

Tab. XV.: TCLP výluh těles připravených jednokrokovým přídavkem pro vzorek A

emulze	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	c_{Pb} [mg/l]
Latexfalt	50	20	410	4,88	2,895
Latexfalt	50	20	410	4,88	3,208
L 03/05	50	25	456	4,87	4,45
L 03/05	50	25	457	4,87	8,255

Z výsledku uvedených v **Tab. XV.** je patrné, že AE Latexfalt a L 03/05 nesplňují u odpadu A požadovaný limit. AE Latexfalt dosahuje lepších výsledků než AE L 03/05.

Pro vzorek B se k odváženému množství 20 g odpadu přidalo 25 g AE Latexfalt (AE L 03/05 se přidalo 60 g). Výsledky jsou uvedeny v **Tab. XVI.**

Tab. XVI.: TCLP výluh těles připravených jednokrokovým přídatkem pro vzorek B

emulze	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	c_{Pb} [mg/l]
Latexfalt	20	25	82,2	2,88	3,453
Latexfalt	20	25	83,7	2,88	2,864
L 03/05	20	60	50,5	2,91	16,04
L 03/05	20	60	50,7	2,9	15,755

Z výsledku uvedených v **Tab. XVI.** je patrné, že AE Latexfalt a L 03/05 nesplňují u odpadu B požadovaný limit. AE Latexfalt dosahuje výrazně lepších hodnot blíží se limitu než AE L 03/05, která tento limit již výrazně překračuje.

Jednokrokovým přídatkem byla též připravena zkušební tělesa z AE L 03/05 připravena třikrát vedle sebe a následně byla podrobena vodnému výluhu. K odváženému množství 50 g odpadu A se přidalo 25 g AE L 03/05. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. XVII.**

Tab. XVII: Vodný výluh těles připravených jednokrokovým přídatkem AE odpadu A

emulze	těleso	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	c_{Pb} [mg/l]
L 03/05	1	25	50	2,27	5,7	0,138
L 03/05	2	25	50	2,59	6,75	0,164
L 03/05	3	25	50	2,3	6,97	0,159

Z dosažených výsledků z **Tab. XVII.** je vidět, že se u odpadu A podařilo splnit limit pro koncentraci olova ve vodném výluhu pro AE L 03/05.

Poznámky: Pro vodný výluh byla tentokrát použita pouze tělesa vytvořená z AE L 03/05, protože tato asfaltová emulze je vyráběna v České republice, a proto je pro ni vodný vyluhovací test relevantní.

Jednokrokovým přidavkem byla rovněž připravena zkušební tělesa odpadu B a následně byla podrobena vodnému výluhu. Výsledky jsou uvedeny v **Tab. XVIII.**

Tab. IXX: Vodný výluh těles připravených jednokrokovým přidavkem AE odpadu B

emulze	těleso	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	c_{Pb} [mg/l]
L 03/05	1	20	60	181	7,8	0,163
L 03/05	2	20	40	194,7	8,4	0,049
L 03/05	3	20	30	223	8,23	0,089

Z dosažených výsledků z **Tab. IXX.** je vidět, že také u odpadu B pro AE L 03/05 se podařilo splnit limit pro koncentraci olova ve vodném výluhu.

Další krok výzkumu byl zaměřen na vývoj jednokrokového přidavku AE Latexfalt, a to zvýšením dávkování AE. Pro hrudkovitý odpad A byl zvolen přídavek 25 a 30 g AE Latexfalt k 50 g odpadu. Pro prachový odpad B byl zvolen přídavek 30, 35 a 40 g AE Latexfalt. Postup přípravy je shodný s postupem jednokrokového přidavku AE. Dosažené výsledky jsou uvedeny v **Tab. XX. a Tab. XXI.**

Tab. XX.: TCLP výluh těles připravených jednokrokovým přidavkem pro odpad A

emulze	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	c_{Pb} [mg/l]
Latexfalt	50	25	471	4,93	0,81
Latexfalt	50	30	471	4,93	0,537

Tab. XXI.: TCLP výluh těles připravených jednokrokovým přidavkem pro odpad B

emulze	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	c_{Pb} [mg/l]
Latexfalt	20	30	50,3	2,93	1,967
Latexfalt	20	35	52,6	2,87	2,052
Latexfalt	20	40	52,3	2,87	1,017

Z výsledku je patrné, že u odpadu B se nepodařilo dosáhnout hodnot jež by vyhovovaly normě. Pro odpad A se to podařilo při přidavku 30 g AE Latexfalt k 50 g odpadu. Tento jednokrokový přídavek byl proveden znovu, a to třikrát vedle sebe, aby byl výsledek průkazný. Dosažené výsledky jsou uvedeny v **Tab. XXII.**

Tab.XXII.: TCLP výluh těles připravených jednokrokovým přídavkem pro odpad A

emulze	těleso	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	C_{Pb} [mg/l]
Latexfalt	1	50	30	461	4,93	0,483
Latexfalt	2	50	30	464	4,94	0,696
Latexfalt	3	50	30	463	4,94	0,481
průměr						0,553

Dosažené výsledky potvrdily schopnost upravit jednokrokovým přídavkem AE Latexfalt odpad A, tak aby splňoval limit daný pro koncentraci olova při kyselém TCLP výluhu.

Použití emulgátoru

Další pokus jak zdokonalit obalení odpadu asfaltovou emulzí L 03/05 jednokrokovým přídavkem je použití emulgátoru Stabiram. Pro odpad A se použilo 50 g odpadu a přídavku 20 g AE L 03/05 a přidal se 0,3 % hmotnostně emulgátoru Stabiram. Ředění emulgátoru Stabiram před přidáním ke směsi odpadu a AE L 03/05 bylo provedeno dvěma způsoby. V prvním případě se 1 ml emulgátoru Stabiram zředil 9 ml destilované vody a k již promíchané směsi v hnětači se přidalo pro odpad A 0,75 a pro odpad B 1,8 ml zředěného emulgátoru Stabiram. V druhém případě se 1 ml emulgátoru Stabiram zředil 99 ml destilované vody a k již promíchané směsi v hnětači se přidalo pro odpad A 7,5 g a pro odpad B 18 g zředěného emulgátoru Stabiram. Zhotovená tělesa se podrobila TCLP testu a bylo provedeno stanovení na AAS pro zjištění obsahu olova ve výluhu. Dosažené výsledky jsou uvedeny v **Tab. XXIII.**

Tab. XXIII.: TCLP výluh těles připravených jednokrokovým přidavkem emulgátoru pro odpad A

emulze	postup	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	c_{Pb} [mg/l]
L 03/05	1	50	25	455	4,92	14,075
L 03/05	2	50	25	460	4,92	25,72
L 03/05*		50	25	457	4,87	8,255

* hodnoty tělesa připraveného bez použití emulgátoru

Tab. XXIV.: TCLP výluh těles připravených jednokrokovým přidavkem emulgátoru pro odpad B

emulze	postup	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	c_{Pb} [mg/l]
L 03/05	1	20	20	50,8	2,98	11,24
L 03/05	2	20	66	74,3	2,93	4,893
L 03/05*		20	60	50,5	2,91	16,04

* hodnoty tělesa připraveného bez použití emulgátoru

Z výsledků uvedených v **Tab. XXIII. a Tab. XXIV.** můžeme vidět že se pomocí emulgátoru Stabiram a AE L 03/05 nepodařilo snížit obsah olova ve vodných výluzech stabilizovaných těles. Pro odpad B se podařilo mírně snížit koncentraci olova, proto se vyzkoušel dvoukrokový přídavek AE L 03/05 a to tak že, k 20 g odpadu B se v prvním kroku přidalo 25 g AE L 03/05 a 8 ml emulgátoru Stabiram. Ve druhém kroku se přidalo 35 g AE L03/05 a 10 ml emulgátoru Stabiram. Koncentrace olova ve výluhu byla 1,746 mg/l. Výsledek tedy není dobrý a potvrdil, že pomocí emulgátoru Stabiram se nepodařilo snížit hodnotu koncentrace olova pod 0,75 mg/l a tím splnit EPA limit.

4.2 Smíchání odpadu A s odpadem B

Vzhledem k tomu, že se nám nepodařilo stabilizovat odpad B tak, aby koncentrace olova ve výluhu splňovala limit, odpady A a B byly pro další experimenty smíchány. Z praktického hlediska je to v pořádku, odpady vznikají zároveň ve výbuchové komoře, mají stejné složení. Odpad B je však podstatně jemnější než odpad A, proto má jinou vyluhovací charakteristiku. Odpad A byl smíchán s odpadem B v poměru 2 : 1 hmotnostně, což je poměr, ve kterém odpady ve výbuchové komoře vznikají. Stabilizace proběhla dvoukrokovým přidavkem AE. Pro přípravu prvního tělesa bylo v prvním kroku k odváženému

množství 75 g odpadu přidáno 20 g AE Latexfalt (AE L 03/05 bylo přidáno 35 g). Pro druhý krok bylo ke směsi přidáno 30 g AE Latexfalt (AE L 03/05 bylo přidáno 45 g). U druhého tělesa bylo v prvním kroku k odváženému množství 75 g odpadu přidáno 25 g AE Latexfalt (AE L 03/05 bylo přidáno 40 g). Pro druhý krok bylo ke směsi přidáno 35 g AE Latexfalt (AE L 03/05 bylo přidáno 50 g). U třetího tělesa bylo v prvním kroku k odváženému množství 75 g odpadu přidáno 30 g AE Latexfalt (AE L 03/05 bylo přidáno 45 g). Pro druhý krok bylo ke směsi přidáno 40 g AE Latexfalt (AE L 03/05 bylo přidáno 55 g). Dosažené výsledky jsou uvedeny v **Tab. XXV**.

Tab. XXV.: TCLP výluh těles zkušebních těles směsi odpadu A + B připravených dvoukrokovým přidavkem

# tělesa	emulze	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	c_{Pb} [mg/l]
1	Latexfalt	75	50	49,1	2,89	1,432
2	Latexfalt	75	60	48,7	288	0,549
3	Latexfalt	75	70	49,5	2,89	0,477
1	L 03/05	75	80	47,3	3,28	2,603
2	L 03/05	75	90	50,9	2,90	3,608
3	L 03/05	75	100	50,9	2,89	0,283

Z výsledků uvedených v **Tab. XXV**. můžeme vidět že se pomocí a AE Latexfalt podařilo snížit obsah olova ve vodných výluzích stabilizovaných těles při dvoukrokovém přidavku 60 g AE Latexfalt. Pro toto těleso bylo rovněž provedeno stanovení na zjištění obsahu rtuti ve výluhu. Stanovení prokázalo nulový obsah rtuti ve vzorku. U AE L 03/05 se rovněž podařilo snížit obsah olova ve vodných výluzích stabilizovaných těles při dvoukrokovém přidavku, ale jen při dávkování 100 g AE L 03/05, což je pro míchání s 75 g odpadu příliš velké dávkování.

V dalším experimentu pro smíchaný odpad v poměru 2 : 1 byla provedena stabilizace jednokrokovým přidavkem AE Latexfalt. Dosažené výsledky jsou uvedeny v **Tab. XXVI**. Z výsledků můžeme vidět, že se pomocí a AE nepodařilo snížit obsah olova ve vodných výluzích stabilizovaných těles při jednokrokovém přidavku, přes vysoké dávkování AE.

Tab. XXVI.: TCLP výluh těles zkušebních těles směsi odpadu A + B připravených jednokrokovým přidavkem

emulze	m_w [g]	m_{AE} [g]	κ [mS/m]	pH	c_{Pb} [mg/l]
Latexfalt	75	40	52,0	2,94	3,353
Latexfalt	75	50	51,6	2,93	1,544
Latexfalt	75	60	50,9	2,93	1,056

4.3 Nejlepší dosažené výsledky

Nejlepší dosažené výsledky pro odpad A jsou uvedeny v **Tab. XXVII.** Z tabulky je patrné, že dvoukrokový postup je úspěšný u obou použitých AE. Jednokrokový postup je plně úspěšný u AE Latexfalt. AE L 03/05 u jednokrokového postupu splňuje limit pouze ve vodném výluhu, nikoliv v TCLP výluhu.

Tab. XXVII.: Nejlepší dosažené výsledky vyluhovatelnosti Pb [mg/l] pro odpad A

postup	výluh	Latexfalt	L 03/05
dvoukrokový	TCLP	0,35	0,582
	VODNÝ	< 0,1	< 0,1
jednokrokový		Latexfalt	L 03/05
	TCLP	0,537	6,352
	VODNÝ	-	0,153

Nejlepší dosažené výsledky pro odpad B jsou uvedeny v **Tab. XXVIII**. Ani jednokrokový ani dvoukrokový postup u obou asfaltových emulzí nevedl k dosažení limitu pro TCLP výluh. Vodné výluhy splňují limit ve všech případech.

Tab. XXVIII.: Nejlepší dosažené výsledky vyluhovatelnosti Pb [mg/l] pro odpad B

postup	výluh	Latexfalt	L 03/05
dvoukrokový	TCLP	1,111	2,752
	VODNÝ	< 0,1	< 0,1
		Latexfalt	L 03/05
jednokrokový	TCLP	1,678	15,89
	VODNÝ	-	0,16

Nejlepší dosažené výsledky pro směs obou odpadů (A+B v poměru 2 : 1) jsou uvedeny v **Tab. XXIX**. U dvoukrokového postupu se podařilo snížit obsah olova v TCLP výluzích stabilizovaných těles přídatkem AE Latexfalt a L 03/05. U jednokrokového postupu se nepodařilo snížit obsah olova v TCLP výluzích stabilizovaných těles přídatkem AE Latexfalt.

Tab. XXIX.: Nejlepší dosažené výsledky vyluhovatelnosti Pb [mg/l] pro směs odpadu A + B

postup	výluh	Latexfalt	L 03/05
dvoukrokový	TCLP	0,477	0,283
	Latexfalt		
jednokrokový	TCLP	1,056	

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo stabilizovat nebezpečný odpad vznikající ve vojenském technickém ústavu výzbroje a munice, a to ve výbuchové komoře při likvidaci munice, pomocí asfaltových emulzí. Ve výbuchové komoře vznikají dva odpady o stejném chemickém složení, ale jiné konzistenci. Odpad, který zůstává v komoře po výbuchu, je hrudkovitý, šedivé barvy, s částicemi do velikosti 1 cm (A). Odpad, který je sklepáván z filtrů, přes které se prosávají plyny odcházející z komory, je jemný šedý prášek (B). Oba odpady obsahují vysoké koncentrace Hg, Ni, Cu, Pb a Sb. Protože odpady obsahují daleko nejvíce olova, byla jeho koncentrace v TCLP výluzích a vodných výluzích zkušebních těles stabilizovaného odpadu kritériem pro hodnocení úspěšnosti stabilizace.

Při orientačním hodnocení výsledků stabilizace prováděných všemi danými asfaltovými emulzemi bylo zjištěno, že ze všech testovaných vodných asfaltových emulzí nejlepšího výsledku dosáhla anionaktivní asfaltová emulze Latexfalt vyráběná holandskou firmou Latexfalt, se kterou byl veškerý další výzkum prováděn. Pro srovnání byla dále používána kationaktivní asfaltová emulze L 03/05, která je vyráběna v České republice firmou Stavby silnic a železnic, a.s Kolín.

Během prováděného experimentálního výzkumu bylo vyzkoušeno několik postupů obalování odpadu asfaltovým pojivem od jednokrokového až po čtyřkrokový postup. Jako nejlepší postup pro dosažení výsledků, které splňují požadovaný limit snížení koncentrace olova ve TCLP a vodném výluhu odpadu je dvoukrokový přídavek testovaných emulzí.

Pomocí dvoukrokového přídavku asfaltové emulze Latexfalt i L 03/05 se podařilo u odpadu A snížit obsah olova v TCLP i vodných výluzích stabilizovaných těles pod požadovaný limit.

Pomocí jednokrokového přídavku asfaltové emulze Latexfalt se podařilo u odpadu A snížit obsah olova v TCLP i vodných výluzích stabilizovaných těles pod požadovaný limit. Pomocí jednokrokového přídavku asfaltové emulze L 03/05 se podařilo u odpadu A snížit obsah olova ve vodných výluzích, ale nepodařilo se to v TCLP výluzích.

Pomocí dvoukrokového ani jednokrokového přídavku testovaných asfaltových emulzí se nepodařilo u odpadu B snížit obsah olova v TCLP výluzích stabilizovaných těles. U vodného výluhu se podařilo snížit obsah olova pomocí jednokrokového i dvoukrokového přídavku AE a tedy i splnit požadovaný limit u o obou testovaných asfaltových emulzí.

U směsi odpadu A s odpadem B (v poměru 2 : 1) se u dvoukrokového postupu podařilo snížit obsah olova v TCLP výluzích stabilizovaných těles přidavkem obou testovaných asfaltových emulzí. Pomocí jednokrokového postupu se nepodařilo snížit obsah olova v TCLP výluzích stabilizovaných těles.

Na základě výsledků předložené diplomové práce je možno doporučit producentu odpadu následující postup zneškodnění: hrudkovitý i prachový odpad se na místě vzniku smíchá v hmotnostním poměru, ve kterém jsou produkovány. Směs obou odpadů se nechá shromažďovat a po dosažení pracovního množství, se na místě stabilizuje vyvinutým dvoukrokovým postupem. Vzniklý stabilizovaný odpad se dá ukládat na skládku ostatního odpadu.

SOUHRN

Pro stabilizaci odpadu vznikajícího ve vojenském technickém ústavu výzbroje a munice, a to ve výbuchové komoře při likvidaci munice, byly testovány různé vybrané anionaktivní a kationaktivní vodné asfaltové emulze. Sledována byla míchatelnost a chování směsí stabilizovaného odpadu během míchání a především vyluhovatelnost kyselým a vodným médiem. Mechanismus spočívá v enkapsulaci odpadu asfaltovým pojivem, jejíž mírou je testovaná vyluhovatelnost. Pro vyluhování byl používán vodný test a Toxicity characteristic leaching procedure organizace EPA (TCLP). Ve výluzích TCLP a vodných testů byla sledována koncentrace olova. Nejlepších výsledků dosahovala anionaktivní asfaltová emulze Latexfalt, zkoumána byla podrobně také stabilizace pomocí kationaktivní AE L 03/05. Byl vyvinut postup stabilizace nebezpečných odpadů pomocí asfaltové emulze vznikajících ve výbuchové komoře, který by mohl být použit v praxi.

SUMMARY

Different anionic and cationic asphalt emulsions were used for stabilization of wastes from the explosion chamber from the liquidation of old munitions. Miscibility, behavior during mixing and leachability of heavy metals in acidic and aqueous media were followed. The mechanism of stabilization lies in encapsulation of the waste by asphalt binder; leachability is the rate of it. Aqueous leaching test and Toxicity Characteristic Leaching Procedure designed by EPA were used for assessment of leachability. Leachability of lead was followed in the leachates. Anionic asphalt emulsion Latexfalt reached the best stabilization results, cationic asphalt emulsion L 03/05 was also tested closely. The stabilization procedure of the hazardous wastes from explosion chamber by asphalt emulsion was developed; this method can be used in practice.

PŘEHLED POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

S/S	stabilizace/solidifikace	
AE	asfaltové emulze	
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure	
AAS	atomový absorpční spektrofotometr	
EPA	Enviromental Protection Agency	
κ	konduktivita	[mS/m]
C_{Hg}	koncentrace rtuti	[mg/l]
C_{Ni}	koncentrace niklu	[mg/l]
C_{Cu}	koncentrace mědi	[mg/l]
C_{Pb}	koncentrace olova	[mg/l]
C_{Sb}	koncentrace antimonu	[mg/l]
C_{Ba}	koncentrace baria	[mg/l]
m_w	navážka odpadu pro přípravu tělesa	[g]
m_{AE}	celková navážka AE použité pro přípravu těles	[g]
ppm	parts per milion	

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. The Shell Bitumen Industrial Handbook, Shell 1995, ISBN-0-95-16625-1
2. A Basic Asphalt Emulsion manual, Manual Series No.19
3. KURAŠ, M.: Technologie zpracování odpadů. Praha, VŠCHT 1993
4. KURAŠ, M.: Odpady, jejich využití a zneškodnování. Praha, VŠCHT 1994
5. KOŽENÝ, J.: Metody solidifikace nebezpečného odpadu. Odpady, 1998, č.10, s. 16
6. BENEŠ, V.: Asfalty, jejich výroba a použití. Praha, SNTL 1961
7. PETRA PUMPRLOVÁ: Diplomová práce, VUT Brno FT Zlín 2001
8. LANDA, S.: Paliva a jejich použití. SNTL 1956
9. HOLZBECHER, Z.: Analytická chemie. Praha, SNTL 1987
10. VESELÝ, V.: Technologie ropy. Bratislava, SNTL 1955
11. BROOME, D.: The testing of bituminous mixtures. Arnold, Londýn 1949
12. ŠILD, M.: Stabilizace/solidifikace průmyslových odpadů pomocí asfaltových emulzí. UTB Zlín 2002
13. JAN BARTŮNEK: Diplomová práce, UTB Zlín 2004
14. SINAN HINISLIOSLU, EMINE ASARB: Use of waste high density polyethylene as bitumen modifier in asphalt concrete mix, Civil Engineering Department, Engineering Faculty, Atatürk University, 25240, Erzurum, Turkey. 2003
15. GORDON D. AIREY, BEHZAD RAHIMZADEH: Combined bituminous binder and mixture linear rheological properties, Nottingham Centre for Pavement Engineering, School of Civil Engineering, University of Nottingham, University Park, Nottingham NG7 2RD, UK. 2004
16. ATAKAN AKSOY, KURTULUS SAMLIOGLUB, SUREYYATAYFURE, HALIT OZEND: Effects of various additives on the moisture damage sensitivity of asphalt mixtures, Department of Civil Engineering, Karadeniz Technical University, Trabzon, Turkey, General Directorate of Highways, Ankara, Turkey, ISFALT Asphalt Company, Istanbul, Turkey, Department of Civil Engineering, Yıldız Technical University, Istanbul, Turkey. 2004

17. SIHAI WEN, D. D. L. CHUNG: Effects of carbon black on the thermal, mechanical and electrical properties of pitch-matrix composites, Composite Materials Research Laboratory, University at Buffalo, State University of New York, Buffalo, NY 14260-4400, USA 2004
18. M. GARCÍA-MORALES, P. PARTAL a spol.: Viscous properties and micro-structure of recycled eva modified bitumen, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Experimentales, Campus Universitario del Carmen, Universidad de Huelva, Huelva 21071, Spain 2003
19. GEORGIANA M. LANGURY, JERRE VAN DER HORST, JAAP J. BOON: Characterisation of a unique asphalt sample from the early 19th century Hafkenscheid painting materials collection by analytical pyrolysis MS and GC/MS, Institute for Atomic and Molecular Physics, Amsterdam, Netherlands 2001
20. MEEGODA, N. J.: Stabilization/solidification of petroleum – contaminated soils with asphalt emulsions. Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management., ASCE, 1999, 3(3), 124-131.
21. G. LI, Y. ZHANG, S. PANG, W. HUANG.: Experimental study of cement-asphalt emulsion composite, Southeast University, Nanjing, China 1998