

Disertační práce

**Stabilizace/solidifikace nebezpečných odpadů
pomocí silikonových polymerů**

**Stabilization/solidification of hazardous wastes using silicone
polymers**

Autor: **Ing. Štěpán Vinter**

Studijní program: Chemie a technologie materiálů (P2808)

Studijní obor: Chemie a technologie materiálů (2808V009)

Školitel: doc. Ing. Vratislav Bednařík, Ph. D.

Konzultant: Ing. Roman Slavík, Ph. D.

Zlín, 2018

© Štěpán Vinter

Vydala **Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně** v edici **Doctoral Thesis**. Publikace byla vydána v roce 2018

Klíčová slova: stabilizace/solidifikace, silikonové polymery, zinkový nebezpečný odpad, vyluhovací testy, statistická analýza

Key words: stabilization/solidification, silicone polymers, zinc plating waste, leaching tests, statistical analysis

Práce je dostupná v Knihovně UTB ve Zlíně.

Motto:

„Ten, kdo se nikdy nedopustil chyby, se nikdy nepokusil o něco nového.“
[Albert Einstein]

Poděkování:

Rád bych poděkoval mému školiteli doc. Ing. Vratislavu Bednaříkovi, Ph.D. za odborné vedení a četné konzultace, které mi pomohly při psaní této práce. Dále bych chtěl poděkovat všem kolegům a laborantkám za vytvoření příjemného pracovního prostředí a pomoc při řešení experimentální části. A v neposlední řadě bych chtěl poděkovat svojí rodině za trpělivost, pomoc a poskytnutí podmínek pro studium.

Tato práce vznikla za podpory interních grantů Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (IGA/FT/2014/005, IGA/FT/2015/012, IGA/FT/2016/012, IGA/FT/2017/003).

ABSTRAKT

Doktorská práce se zabývá stabilizací/solidifikací nebezpečného odpadu pomocí silikonových polymerů. Vzorek odpadu pochází z průmyslového procesu pokovování ocelových dílů, vyznačuje se vysokým obsahem zinku a rozpustných sloučenin (chloridů). Jako pojiva byly vybrány komerčně dostupné výrobky obsahující různé silikonové polymery s rozdílným mechanismem polymerizační reakce (adiční a 1 nebo 2-složková kondenzační). Byla studována imobilizace polutantů v matrici silikonového polymeru při použití jak mikroenkapsulace, tak makroenkapsulace. Pro srovnání účinnosti studovaného postupu byl odpad v této studii také stabilizován/solidifikován s použitím hydraulických pojiv, která se pro účely fyzikálně-chemické úpravy odpadu běžně používají. Účinnost použitých postupů stabilizace/solidifikace byla testována vyluhovacími testy v destilované vodě a ve zředěné kyselině octové. Výsledky vyluhovacích testů byly porovnávány s limitními hodnotami pro skládky nebezpečného odpadu pro posouzení skládkovatelnosti. Dále byly vzorky solidifikovaného odpadu studovány metodou rentgenové difrakční analýzy, za účelem zjištění změn struktury odpadu v průběhu stabilizace. Vliv sledovaných parametrů (obsah pojiva a vody) jednotlivých solidifikačních směsí byl vyhodnocen statistickou metodou faktorového plánu. Jako nejúčinnější se jevil postup založený na stabilizaci odpadu hydraulickým pojivem a mikroenkapsulací adičním silikonovým polymerem, přičemž tímto postupem bylo dosaženo limitů umožňující uložení solidifikátu na skládku nebezpečného odpadu.

ABSTRACT

The doctoral thesis dealt with the stabilization and solidification of hazardous waste using silicone polymers. The waste sample came from the industrial process of plating steel parts and it was characterized by a high content of zinc and soluble compounds (chlorides). Commercially available products containing different silicone polymer with different polymerization reaction mechanisms (addition and 1 or 2-components condensation) were used as binders. Immobilization of pollutants in the silicone polymer matrix was studied using both microencapsulation and macroencapsulation methods. For comparison of the efficiency of the studied process, the waste was also stabilized/solidified using hydraulic binders commonly used for the physico-chemical treatment of waste. The effectiveness of the stabilization/solidification procedure used was tested by leaching tests in distilled water and dilute acetic acid. The results obtained from the leaching tests were compared with the limit values for hazardous waste landfills. Additionally, samples of solidified waste were studied by X-ray diffraction analysis to identify changes in the structure of the waste during the stabilization process. The influence of observed parameters (binder and water content) of the individual solidification mixtures was evaluated by the design of experiment statistical method. The most efficient method was based on the stabilization of the waste using Portland cement and microencapsulation using the silicone polymer vulcanized using the addition reaction.

OBSAH

ABSTRAKT	4
ABSTRACT	5
OBSAH	6
ÚVOD	9
1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	10
1.1 Stabilizace/solidifikace	10
1.2 Žárové zinkování	11
1.3 Charakteristika polutantů obsažených v odpadu	12
1.3.1 Zinek	12
1.3.2 Toxicita zinku	13
1.4 Vyluhovatelnost polutantů v závislosti na pH	14
1.4.1 Vyluhovatelnost zinku	14
1.4.2 Vyluhovatelnost chloridů.....	15
1.5 Stabilizace/solidifikace pomocí hydraulických pojiv	16
1.5.1 Stabilizace odpadů obsahujících zinek	16
1.5.2 Stabilizace odpadů obsahujících chloridy	16
1.6 Stabilizace/solidifikace pomocí silikonových polymerů	17
1.6.1 Charakteristika silikonových polymerů	17
1.6.2 Kondenzační silikonové polymery vytvrzované jednosložkově	19
1.6.3 Kondenzační silikonové polymery vytvrzované dvousložkově	20
1.6.4 Adiční silikonové polymery.....	21
1.6.5 Nátěry na bázi silikonových polymerů	21
1.7 Makroenkapsulace odpadu	24
1.8 Mikroenkapsulace odpadu	24
1.8.1 Mikroenkapsulace odpadu pomocí silikonových polymerů	25
1.9 Ekotoxicita	26
2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	28
3. MATERIÁL A METODIKA	29

3.1 Materiál	29
3.1.1 Vzorek odpadu	29
3.1.2 Testovaná pojiva	29
3.1.3 Použité přístroje a pomůcky	31
3.1.4 Použité chemikálie	31
3.2 Metody	32
3.2.1 Příprava solidifikátů obsahujících hydraulická pojiva	32
3.2.2 Ošetření solidifikátů pomocí sekundární bariéry.....	32
3.2.3 Příprava solidifikátů mikroenkapsulací pomocí silikonových polymerů	33
3.2.4 Dvoustupňová stabilizace a solidifikace odpadu.....	33
3.3 Stanovení obsahu zinku v sušině odpadu	34
3.4 Vyluhovací testy	34
3.4.1 Dlouhodobý vyluhovací test	35
3.5 Stanovení chloridů argentometricky	35
3.6 Stanovení rozpuštěných látek	35
3.7 Měření pH	36
3.8 Retence polutantů	36
3.9 Rentgenová fluorescenční analýza	36
3.10 Rentgenová difrakční analýza	36
3.11 Atomová absorpční spektrometrie	37
3.12 Stanovení ekotoxicity	37
3.13 Statistické vyhodnocení	38
4. VÝSLEDKY A DISKUSE	40
4.1 Charakterizace odpadu	40
4.2 Stanovení sledovaných parametrů u slepých vzorků testovaných pojiv	42
4.3 Stabilizace/solidifikace pomocí hydraulických pojiv	43
4.3.1 Vliv obsahu cementového pojiva na účinnost stabilizace	44
4.3.2 Rentgenová difrakční analýza cementového solidifikátu.....	48
4.3.3 Stabilizace/solidifikace pomocí popílku.....	49

4.3.4 Stabilizace/solidifikace pomocí fluidního popílku	53
4.3.5 Rentgenová difrakční analýza odpadu solidifikovaného fluidním popílkem.....	56
4.4 Statistické vyhodnocení stabilizace a solidifikace	57
4.5 Solidifikovaný odpad s ochranným nátěrem.....	59
4.6 Solidifikace pomocí kondenzačních silikonových polymerů	60
4.6.1 Rentgenová difrakční analýza silikonových solidifikátů.....	63
4.7 Solidifikace pomocí adičních silikonových polymerů.....	64
4.8 Retence polutantů v matrici.....	67
4.9 Dvoustupňová stabilizace/solidifikace.....	73
4.9.1 Stabilizace/solidifikace hydraulickými pojivy	73
4.9.2 Stabilizace/solidifikace silikonovými polymery.....	74
4.10 Vyluhovatelnost polutantů v závislosti na pH.....	76
4.11 Dlouhodobý vyluhovací test vybraných solidifikátů	79
4.11.1 Způsob vyluhování z matrice.....	82
4.12 Ekotoxicita odpadu a solidifikátů.....	83
4.13 Ekonomická bilance.....	86
5. ZÁVĚR	88
6. PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI	90
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	92
SEZNAM TABULEK	109
SEZNAM OBRÁZKŮ	110
PŘEHLED PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI.....	113
CURRICULUM VITAE.....	114
PŘÍLOHY	116

ÚVOD

Celosvětově uznávaná hierarchie nakládání s odpady upřednostňuje recyklaci a materiálové či energetické využívání odpadů. Přesto však zůstává mnoho odpadů, které při současné technické a ekonomické úrovni takto zpracovat nelze. U těchto odpadů je zpravidla jedinou schůdnou cestou uložení na skládku odpadů. Ovšem to je regulováno stále se zpřísnujícími požadavky na ochranu životního prostředí. Naprostá většina nebezpečných průmyslových odpadů proto musí být před uložením na skládku odpadů nejprve upravena. Jedna z technologií úpravy odpadu je stabilizace/solidifikace (S/S), která je v mnoha případech považována za nejlepší dostupnou technologii (BDAT). Principem této metody je imobilizace polutantů ve zvolené matrici a zamezení vyluhování do životního prostředí, čehož je dosaženo správně zvoleným druhem pojiva, případně použitím dalších přísad a jejich vhodným dávkováním. Mezi nejčastěji používaná pojiva pro S/S jsou cementy a popílký, tedy hydraulická pojiva. V některých případech však tyto materiály nedosahují požadovaných výsledků, proto jsou vyhledávány další různé možnosti jako jsou například silikonové polymery ve formě pryskyřic a elastomerů. Stabilizace/solidifikace pomocí silikonových polymerů je známa z technologií pro úpravy radioaktivních odpadů. Ve stavebnictví se silikonové nátěry používají pro zvýšení odolnosti a trvanlivosti betonů. Silikonové polymery se vyznačují dobrou chemickou, tepelnou a biologickou stabilitou a také odolností proti povětrnostním vlivům. Tyto vlastnosti jsou jeden z předpokladů pro úspěšnou stabilizaci/solidifikaci odpadů.

Jedním z odvětví, které produkuje velké množství odpadu s vysokým obsahem toxických prvků je průmysl povrchových úprav materiálů, zejména technologie galvanického a žárového pokovování. V této práci byl jako modelový odpad pro studii solidifikace pomocí silikonových polymerů zvolen odpad ze žárového zinkování. Tento odpad se vyznačuje relativně vysokým obsahem zinku, který, jak známo, inhibuje proces hydratace, a proto je stabilizace tohoto odpadu pomocí portlandského cementu problematická. Navíc zinek jako amfoterní kov je dobře rozpustný v alkalickém prostředí, a proto se ze zásadité matrice betonu snadno uvolňuje, tedy není imobilizován. Další komplikací pro solidifikaci odpadu je přítomnost chloridů, které také ovlivňují proces tuhnutí cementu a snadno se uvolňují do vodního prostředí.

Cílem práce bylo nalézt postup s využitím silikonových polymerů, který by vedl k přijatelné stabilizaci/solidifikaci u daného odpadu a umožnil tak jeho bezpečné uložení na skládku odpadů. Dále pak ověřit použitelnost silikonových polymerů pro S/S nebezpečných průmyslových odpadů.

1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

1.1 Stabilizace/solidifikace

Tato technologie se začala používat na upravování radioaktivních odpadů v 50. letech 20. století. Později byla využita na imobilizaci toxických látek u industriálních odpadů na začátku 70. let [1]. Za princip této metody je považována fixace polutantů do matrice zvoleného materiálu, která by měla zabránit dalšímu vyluhování toxických látek obsažených v odpadech do životního prostředí, přičemž snížení koncentrace polutantu ve výluhu lze dosáhnout několika způsoby [2–5]:

- tvorbou nerozpustné sloučeniny
- snížením mobility polutantů pomocí enkapsulace do monolitu
- změnou fyzikálních vlastností (např. skupenství, porosita a měrný povrch)
- adsorpcí na povrch vhodného sorbentu
- vytvořením fyzikální bariéry nepropustné pro vodu

Pro dosažení tohoto stavu jsou používána pojiva anebo aditiva, které odpady chemicky a fyzikálně stabilizují/solidifikují. Metodu stabilizace/solidifikace lze považovat pro značnou část odpadů jako nejlepší dostupnou technologii [6, 7]. Mezi nejčastěji používaná pojiva mohou být zařazeny cement a popílek, přičemž často používaným pojivem je i produkt z fluidního spalování uhlí [8–11]. Tyto materiály se označují hydraulická pojiva a jsou často využívána k stabilizaci/solidifikaci odpadů z důvodu úspory nákladů, schopnosti imobilizace polutantů v matrici a snadné dostupnosti materiálu. Využívají se cementová pojiva o různém složení [12–14], jako jsou například cementy obsahující síru (SPC) [15, 16], hlinitovápénaté cementy [8] a vápenato-sulfoaluminátové cementy (CSA) [17].

Principem imobilizace u těchto pojiv je tvorba sraženin s příslušnými prvky obsaženými v odpadu. Vysoké pH cementu pak zajišťuje tvorbu hydroxidů anebo síranů těchto polutantů, které jsou ve vodě málo rozpustné. Dalším mechanismem může být tvorba tuhých roztoků a výměna kationtů (těžké kovy) nebo aniontů (chromany, molybdenany, seleničitany) v sloučeninách vznikajících při tuhnutí cementu, např. etringitu ($6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SO}_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) [1].

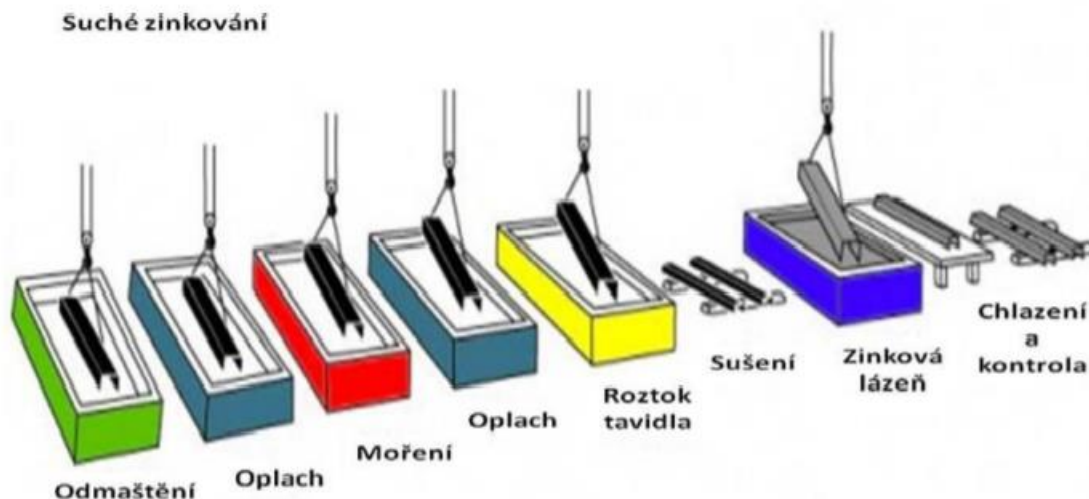
Několik studií poukazuje na využitelnost této metody také pro odpady z povrchových úprav kovů [18–20]. Principem úpravy povrchu je vznik

ochranného povlaku, který chrání kov před korozi [21]. Během tohoto procesu vznikají různé druhy odpadů (např. kaly, prach, popel), které se vyznačují vysokým obsahem sloučenin nebo prvků používaných během technologického procesu [22, 23]. Příkladem je odpad s vysokým obsahem zinku vznikající právě při žárovém zinkování ocelových dílů.

1.2 Žárové zinkování

Žárové zinkování je jednou z metod úprav ocelových dílů proti korozi. Tato metoda je založená na tvorbě ochranného povlaku z kovu, slitiny nebo smaltu na povrchu těchto dílů. Tyto části získávají ochrannou vrstvu (tloušťka cca 150 μm) např. zinku ponořením do tavicí lázně s roztaveným zinkem o teplotě 435-455 $^{\circ}\text{C}$, přičemž cílem je zabránit oxidaci a korozi, která vzniká působením vlhkosti, vzdušného kyslíku a může být urychlována znečištěním životního prostředí. Ponořením dochází k chemicko-metalurgické reakci železa a zinku, čímž se vytvoří slitina Fe – Zn, která je tvořena třemi vrstvami slitin Fe – Zn a čtvrtou vnější vrstvou čistého zinku, který má schopnost pasivace. Samotný proces provází chemické předúpravy, při kterých se povrch ocelových výrobků odmašťuje, čistí a moří. Cílem odmašťování je zbavit se nečistot na povrchu materiálu, které jsou především charakteru tukového a anorganického (prach). Pro odmašťování se používají organická rozpouštědla, kyselé a alkalické lázně nebo elektrolýza. V případě alkalického odmašťování je složení lázně následující: vodný roztok hydroxidu sodného NaOH (>30 %), uhličitan sodný Na_2CO_3 (20 %) a metakřemičitan sodný (>10 %). Zatímco kyselá odmašťovací lázeň nejčastěji obsahuje kys. fosforečnou (50 %) nebo kys. chlorovodíkovou (20 %). Cílem moření je zbavení se oxidických částí okují a rzi při teplotě lázně od 20 do 80 $^{\circ}\text{C}$ pomocí kyseliny chlorovodíkové (10-12 %) a sírové (max. 20 %), přičemž oxidická vrstva na povrchu kovu je většinou tvořena wüstitem FeO, magnetitem Fe_3O_4 a hematitem Fe_2O_3 . Pro vylepšení procesu moření se přidávají do mořících lázní inhibitory a tenzidy, které zabraňují zpětnému vyloučení nečistot na povrch kovu. Pro tyto účely se používají deriváty thiomocoviny, dibenzylsulfoxid, butindiol, propanol a dusíkaté heterocykly. Před ponořením do lázně s roztaveným zinkem se odmaštěná, odmořená a opláchnutá ocelová část ponoří do speciální lázně s tavidlem, což je 30 % roztok chloridu amonného (NH_4Cl) o teplotě 65-80 $^{\circ}\text{C}$, kde dochází ke vzniku vrstvy tavidla, která chrání povrch ocelových dílů před oxidací. Takto ošetřený díl se usuší v sušící peci, a poté je ponořen do lázně roztaveného zinku, což je znázorněno na **Obr. 1.1**. Tento postup je nazýván jako suchá metoda žárového zinkování. Naopak v jiném

technologickém postupu se používá lázeň s oddělenými přepážkami pro tavidlo a zinkovou tavicí lázeň, takže ocelový díl je okamžitě ponořen do roztaveného zinku bez předchozího sušení ocelové části, což se nazývá tzv. mokré žárové zinkování. Po získání ochranné vrstvy je produkt zchlazen vodou anebo vzduchem a po inspekci expedován zákazníkovi [21, 24–27].



Obr. 1.1: Technologický proces žárového zinkování [28]

Během tohoto procesu vznikají různé typy odpadů, jako jsou tvrdý zinek, zinkový popel, kaly, odpadní struska a prach z filtrů. Dle jejich chemické podstaty jsou buď recyklovány (popel a odpadní struska), zpracovány (odpadní kyseliny a tavidlo) anebo skládkovány (zinkový prach). Popel a odpadní struska nejsou označeny jako nebezpečný odpad. Zinkový popel se vyznačuje vysokým obsahem zinku od 51 % do 88 %. Naopak prach z filtrů obsahuje zinek a chlorid amonný ve srovnatelném množství a je taktéž označován jako nebezpečný odpad. Odpadní kyseliny a tavidlo jsou kyselé nebezpečné odpady [22, 29]. Dle dostupných údajů přibližně na 1000 tun ocelových výrobků připadá spotřeba 65 tun zinku ročně, z čehož je jenom přibližně 54 % efektivně použito na pozinkování výrobků. Ostatních 46 % je klasifikováno jako odpad [30].

1.3 Charakteristika polutantů obsažených v odpadu

1.3.1 Zinek

Zinek je měkký lehce tavitelný kov. V přírodě se nachází ve formě sfaleritu, což je sulfid zinečnatý (ZnS). Dalšími hlavními zdroji jsou uhličitán zinečnatý ($ZnCO_3$), síran zinečnatý ($ZnSO_4$) a oxid zinečnatý (ZnO), přičemž zinek je v různých koncentracích přítomen v půdě (60 mg.kg^{-1}), litosféře (52 mg.kg^{-1}), biotě (46 mg.kg^{-1}) a mořské vodě ($1-4,9 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$) [31]. Nejčastěji se používá

v galvanickém průmyslu pro jeho antikorozi vlastnosti (až 50 % z celkového využití) a na výrobu slitin, především mosazi (17 %). Další využití je výroba odlitků (17 %) nebo baterií [31, 32]. Často je ve formě ZnO součástí nejrůznějších barev, ochranných nátěrů a pigmentů [33].

Americká agentura pro ochranu prostředí (US-EPA) považuje zinek jako jeden z hlavních polutantů pro jeho škodlivost v životním prostředí [34, 35]. Nejvýznamnějším zdrojem kontaminace je přirozená anebo antropogenní atmosférická depozice. Přirozená atmosférická depozice zinku zahrnuje disperzi větrem odnášeného materiálu, lesní požáry a erupce vulkánů. Mezi antropogenní zdroje patří spalování fosilních paliv, těžba a zpracování zinkových rud, silniční doprava, povrchové úpravy kovů a elektrotechnická výroba [34].

Ve vzduchu je zinek přítomen ve formě jemných prachových částic, které se usazují na povrch půdy nebo vody. Zároveň mohou být transportovány mokrou depozicí (déšť a sníh) [34].

Ve vodách se zinek při $\text{pH} \leq 9$ vyskytuje převážně v disociované formě (Zn^{2+}) anebo se ukládá na dno v částicích sedimentu. Při hodnotách pH prostředí > 8 tvoří zinek sraženiny (hydroxidy). Jeho transport závisí na tvorbě aniontů s komplexotvornými činidly (humínové kyseliny), přičemž stabilita nově vzniklých komplexů zinku silně závisí na hodnotě pH prostředí. Disociace těchto komplexů ovlivňuje koncentraci zinku ve vodě [34].

V půdách je zinek silně vázán na pevné částice půdy a je považován za fyto toxický [22, 34]. Transport zinku v půdách závisí na rozpustnosti sloučenin zinku a iontovýměnné kapacitě, pH a redoxním potenciálu půdy. Při nízkém pH půdy ($\text{pH} < 7$) se koncentrace zinku v půdě snižuje a jeho mobilita zvyšuje. Naopak při vyšším pH půdy ($\text{pH} > 7$) se koncentrace zinku výrazně zvyšuje, protože dochází k tvorbě organických komplexů zinku. Zdrojem znečištění půdy zinkem je především používání hnojiv v zemědělství a výroba kovů v hutnictví [34].

1.3.2 Toxicita zinku

Zinek je esenciální prvek pro lidské tělo a je nezbytný pro správnou funkci imunitního systému. Zinek je důležitý pro aktivitu více než 300 enzymů a významně se podílí například na procesu hojení ran. Avšak při nadměrném užívání 100-500 mg/den je zinek považován za karcinogen [31]. Jiný zdroj uvádí toxicitu při chronickém užití perorální dávky 0,3 mg/kg/den, která může způsobit mutagenitu, karcinogenitu a teratogenitu [36]. Nedostatek se projevuje symptomy jako jsou ztráta chuti k jídlu, letargie a zpomalení růstu [31, 34].

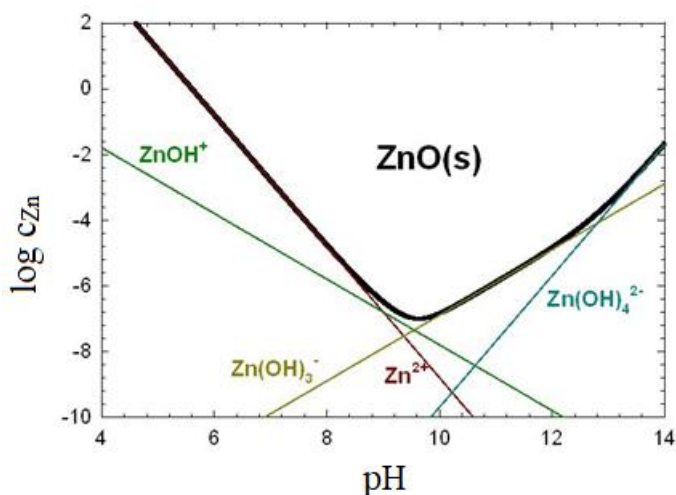
V životním prostředí se zinek vyskytuje ve vyšších koncentracích v půdách, které se nacházejí blízko dolů, hutnického průmyslu a továren zabývajících se pozinkováním. Vysoké koncentrace zpomalují rozklad odumřelé vegetace a způsobují úhyn rozkladných organismů, protože toxikant se akumuluje ve svrchní vrstvě půdy [37]. Dalším negativním jevem je zabránění příjmu živin rostlinám při koncentracích v půdě vyšších než 300 mg/kg. Avšak při nedostatku zinku v půdě dochází k nekróze kořenového systému [31].

Zinek je značně toxický pro vodní organismy, letální koncentrace se pohybují v desetinách mg.l^{-1} . Avšak jsou známy i případy, kdy dochází k úmrtí jedinců až při koncentraci zinku 4 mg.l^{-1} (perloočky) nebo dokonce 28 mg.l^{-1} (nitěnky) ve vodním prostředí [38].

1.4 Vyluhovatelnost polutantů v závislosti na pH

1.4.1 Vyluhovatelnost zinku

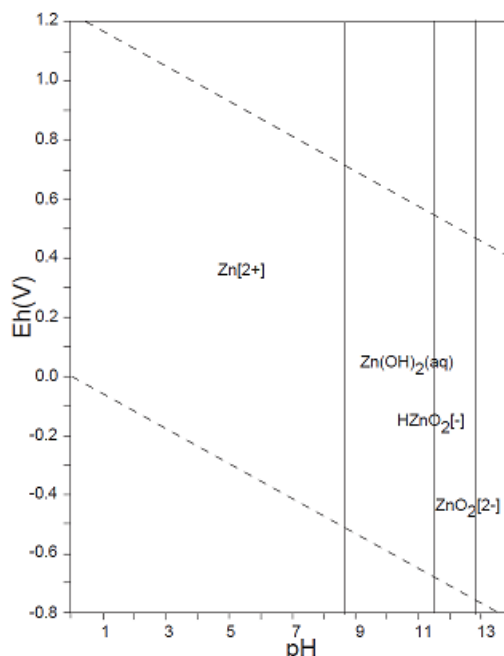
Vyluhovatelnost zinku je silně závislá na hodnotě pH vyluhovacího média vzhledem k tvorbě málo rozpustných hydroxidů při hodnotách $\text{pH} > 8$ a vzniku rozpustných hydroxokomplexů v silně zásaditém prostředí [39, 40]. Na **Obr. 1.2** je znázorněno obecné chování zinku v závislosti na pH.



Obr. 1.2: Rozpustnost sloučenin zinku v závislosti na pH [41]

Zinek je amfoterní kov a ve vodě převažuje ve formě Zn^{2+} iontů při $\text{pH} < 8,5$. V rozmezí od 8,5 do 11,5 tvoří málo rozpustný hydroxid nebo oxid zinečnatý, a při $\text{pH} > 11,5$ je v roztoku přítomen ve formě zinečnanu. Komplexnější závislost rozpustnosti jednotlivých forem zinku lze vyjádřit i E-pH diagramem, kde je znázorněna závislost na pH, tak i vliv oxidačně redukčního potenciálu (**Obr. 1.3**).

Z uvedených diagramů je předpokládáno, že zinek se může z odpadu vyloužit ve formě kationtu Zn^{2+} v kyselém prostředí anebo ve formě aniontů ZnO_2^{2-} v zásaditém prostředí, tj. například z povrchu cementových solidifikátů, kde se zinek ukládá na povrch částic hydratovaného cementu. [9, 40, 42].



Obr. 1.3: E-pH diagram v systému Zn-O-H za podmínek:
 $\Sigma Zn = 10^{-10} \text{ mol.kg}^{-1}$, 298,15 K, 105 Pa [43]

Naopak ve vodných roztocích obsahujících disociované amonné soli nebo amoniak, bylo ve studii Ding a kol. [44] zjištěno, že zinek v roztoku převládá ve formě komplexu $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ v rozmezí pH 7 – 11,8. Tyto komplexy by mohly zvyšovat vyluhovatelnost kovu z testovaného typu odpadu s obsahem zinku a solí.

1.4.2 Vyluhovatelnost chloridů

Oproti již zmíněným sloučeninám zinku je vyluhovatelnost chloridů nezávislá na hodnotě pH výluhu [45], což bylo například prokázáno pH - statickým testem ve studii Quina a kol. [42]. Přítomnost solí v roztoku navíc může zvyšovat rozpustnost ostatních složek [45], a tím zvyšovat vyluhovatelnost zinku, což bylo zjištěno i ve studii Ding a kol. [44].

1.5 Stabilizace/solidifikace pomocí hydraulických pojiv

1.5.1 Stabilizace odpadů obsahujících zinek

V literatuře lze nalézt mnoho pokusů o S/S odpadů s obsahem zinku [36, 46–49]. Bylo zjištěno, že zinek v různých formách (ZnO a ZnSO₄) zpomaluje hydrataci cementu [40]. Samotná imobilizace zinku nastává několika různými mechanismy. Ve studii Qian a kol. [50] bylo prokázáno, že mechanismus inkorporace zinku do cementové matrice je způsoben výměnou Ca²⁺ iontů za Zn²⁺ ionty v molekule etringitu. Tato sloučenina obsahuje několik substitovatelných iontů (Ca²⁺, Al³⁺, SO₄²⁻, OH⁻) [51]. Naproti tomu, v jiné studii Trezza a kol. [52] zjistili, že zinek je imobilizován hlavně hydroxidem vápenatým Ca(OH)₂ a pravděpodobně vytvořením sloučeniny CaZn(OH)₆·2H₂O během hydratace cementu [52]. Další studie navíc přitom připouští možnost vázání zinečnatých iontů Zn²⁺ pomocí kalcium-silikátového hydrátu (C-S-H gel) [53].

Mnoho prací se zabývalo také využitím popílků pro stabilizaci/solidifikaci zinkových odpadů [54–57]. Mechanismus imobilizace kovů při S/S pomocí popílků je přisuzován jeho pucolánovému charakteru a vysoké povrchové reaktivitě, dále pak obsahu aluminosilikátů a tvorbě nepropustné sítě vápenatosilikátových a hlinitanových hydrátů [56, 58]. Ve studii Moon a kol. [59] bylo zjištěno, že fáze, která fixuje zinek do solidifikátu je pravděpodobně Zn₆Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O. Popílků se často používají v kombinaci s jinými pojivy, jako jsou cementy nebo geopolymery, čímž je dosaženo vyšší účinnosti S/S [56, 58, 60].

Specifickým případem je popílek z fluidního spalování uhlí, který se vyznačuje malou velikostí zrn a velkým specifickým povrchem. Oproti ostatním typům popílků se vyznačuje vysokým obsahem vápenatých sloučenin (CaO, CaCO₃ a CaSO₄) a vlastnostmi se podobá cementu. Díky svému složení a vysoké hodnotě specifického povrchu je schopen vázat velké množství vody a po smíchání s vodou tuhne a tvrdne [10, 61]. Popílek z fluidního spalování uhlí byl použit pro S/S odpadu z výroby oxidu titaničitého (TiO₂) a kalu obsahujícího hydroxidy kovů [62, 63]. Dále byl využit na S/S kontaminované půdy z různých zdrojů znečištění, kalu vznikajícího při výrobě baterií a odpadu z pískování [64].

1.5.2 Stabilizace odpadů obsahujících chloridy

Oproti zinečnatým iontům bylo zjištěno, že chloridy se z cementového solidifikátu snadno vyluhují, protože zpravidla nejsou chemicky vázány a rovněž jsou považovány za zpomalovače tuhnutí cementu [65]. Avšak jsou známy

i případy, že chloridy mohou počáteční fázi hydratace zrychlovat, a tím zvyšovat pevnost solidifikátů (např. přídavek chloridu vápenatého do solidifikační směsi) [14, 66]. V solidifikátech je primárním transportním mechanismem chloridů difúze [67]. Jednou z nemnoha málo rozpustných sloučenin chloridů, která by mohla vznikat a vázat chloridy v cementových systémech je tzv. Friedlova sůl ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) [68]. Studie Cuisiniera a kol. [66] prokázala, že Friedlova sůl destabilizuje portlantid $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a dochází k tvorbě etringitu, který degraduje strukturu cementu. Oproti tomu v jiné studii byl prokázán vliv Friedlovy soli na zvýšení pevnosti solidifikátů [69].

V odborné literatuře je často jako úspěšný postup stabilizace odpadu s vysokým obsahem chloridů uváděno vymytí pomocí vody [11, 70]. Další úspěšná imobilizace chloridů byla prokázána kombinací vymytí odpadu pomocí vody a následného vysrážení pomocí gelu fosforečnanu vápenatého, kdy dojde k vytvoření hydroxyapatitu [70]. Jedním z testovaných pojiv pro imobilizaci chloridů byl také například kationický lignin [71]. Dalším předpokládaným mechanismem imobilizace by měla být výměna chloridu vápenatého CaCl_2 za síran vápenatý CaSO_4 v molekule etringitu [51]. Několik studií přitom uvádí, že snížení mobility chloridů v solidifikátech o vysokých koncentracích je v podstatě nedosažitelné, což bylo odzkoušeno například pomocí speciálního hořečnatého cementu, přičemž bylo zjištěno že se chloridy nacházely v odpadu ve formě NaCl [3, 72, 73].

1.6 Stabilizace/solidifikace pomocí silikonových polymerů

1.6.1 Charakteristika silikonových polymerů

Silikonové polymery jsou látky, které obsahují čtyři základní prvky: křemík (Si), kyslík (O), uhlík (C) a vodík (H). Vyznačují se tvorbou dvou typů stabilních vazeb Si-O a Si-C, přičemž jejich hlavní řetězec je tvořen z křemíkových atomů, které jsou spojeny kyslíkovými můstky (polysiloxany) a zbylé valence jsou vázány na uhlovodíkové zbytky. Jejich obecný vzorec je $[\text{R}_n\text{SiO}_{(4-n)/2}]_m$, kde n nabývá hodnot od 0 do 3 a m má hodnotu ≥ 2 , přičemž symbolem R je označena methyl, ethyl nebo fenylová skupina [74–76]. Jejich obecné dělení je následující [74]:

- Silikonové oleje (až 3000 monomerních jednotek)
- Elastomery (3000–10000 monomerních jednotek)
- Silikonové pryskyřice a adheziva (zesíťované sloučeniny)

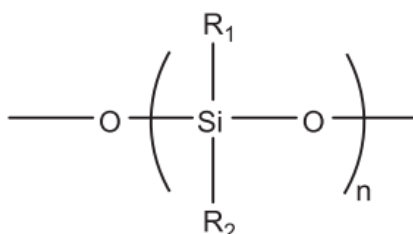
Každá z těchto sloučenin obsahuje základní funkční jednotky M, D, T anebo Q. Charakterizace funkčních jednotek a rozdělení dle funkce je znázorněno v **Tab. 1.1**.

Tab. 1.1 Funkční jednotky silikonů [77]

Strukturní vzorek	Složení ^a	Funkce	Symbol
R ₃ Si-O-	R ₃ SiO _{1/2}	mono	M
O-SiR ₂ -O-	R ₂ SiO _{2/2}	di	D
RSi(-O ₃ -)	RSiO _{3/2}	tri	T
Si(-O-) ₄	SiO _{4/2}	tetra	Q

^a každá siloxanová jednotka má k dispozici poloviční počet kyslíkových atomů

Základní schéma silikonové jednotky je znázorněno na **Obr. 1.4** [74, 78].



R₁ = R₂ = CH₃-Polydimethylsiloxan (PDMS)

R₁ = CH₃, R₂ = Fenyl-Polymethylfenylsiloxan

R₁ = R₂ = Fenyl-Polydifenylsiloxan

R₁ = CH₃, R₂ = fluoro, polyether, ostatní funkční skupiny

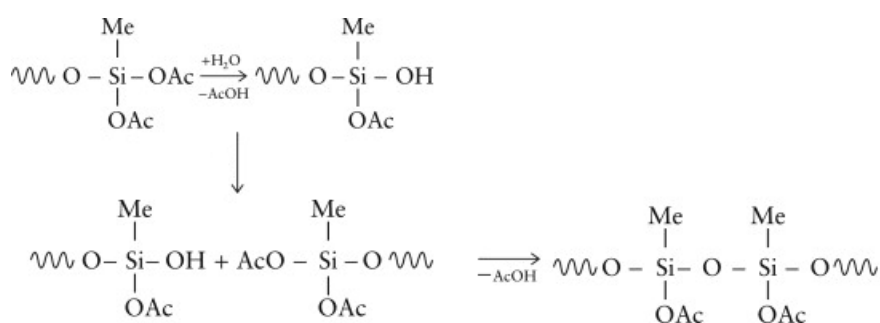
Obr. 1.4: Schéma jednotky silikonového polymeru

Mezi nejznámější patří polydimethylsiloxany (PDMS). Silikonové polymery jsou nejčastěji připravovány hydrolyzou alkyl a arylchlorosilanů, které se získávají přímou syntézou alkyl nebo arylchloridů a elementárního křemíku s mědí jako katalyzátorem při teplotě 250–450 °C [79, 80]. Zároveň představují neobvyklou kombinaci anorganického a organického řetězce, kdy výsledný materiál je elastický a hydrofobní (organická složka) a chemicky odolný (anorganická složka). Mají velmi nízké povrchové napětí a nízkou viskozitu. Tyto vlastnosti jsou způsobené slabými mezimolekulárními silami a vysokou flexibilitou molekul. Silikonové polymery jsou inertní materiály odolné proti UV záření a vyznačují se dobrou chemickou a biologickou odolností [74, 76, 81, 82]. Mezi jejich další významné vlastnosti patří teplotní odolnost v rozmezí -40 °C až +185 °C. Jsou považovány za netoxické, což dokazuje i používání

v plastické chirurgii a potravinářství [82–84]. Avšak sloučenina hexamethyldisiloxanu (HMDS), která se v běžných silikonových polymerech nevyskytuje, vykazuje karcinogenní účinky za určitých podmínek [82]. Obecně jsou silikonové polymery odolné vůči zředěným kyselinám, detergentům a oxidovadlům. Méně odolné jsou vůči organickým rozpouštědlům jako jsou ethery, ketony a alkoholy. Působením chlorovaných rozpouštědel dochází k deformaci a praskání povrchu silikonových polymerů [74, 76].

1.6.2 Kondenzační silikonové polymery vytvrzované jednosložkově

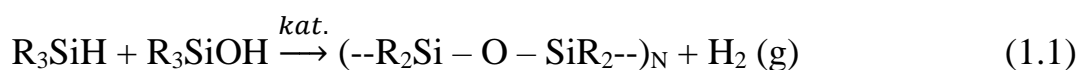
Jednou z modifikací silikonových polymerů jsou tmely, které vulkanizují pomocí jednosložkového kondenzačního systému na silikonovou pryž při pokojové teplotě. Základní stavební jednotkou je reaktivní polymer, který vzniká reakcí polydimethylsiloxanu a nadbytku vytvrzovacího činidla na bázi chloridu křemičitého nebo metyltriacetoxysilanu. Potom vzdušnou vlhkostí probíhá kondenzační reakce, kde dochází k hydrolyze funkční skupiny a k vytvoření sítě ze Si-O-Si vazeb, přičemž proces vulkanizace probíhá od okrajů do středu tělesa. Tato reakce je znázorněna na **Obr. 1.5**. Rychlost a kvalita vytvrzování závisí na relativní vlhkosti vzduchu a dochází při ní k uvolňování kyseliny octové a methanolu. Podle typu výsledného druhotného produktu se tyto systémy dělí na acetoxy a alkoxy. Dalším typem může být systém oximový a amidový. Obecněji je lze rozdělit dle hodnoty pH vznikajícího druhotného produktu na kyselé, neutrální a zásadité. Právě acetoxy a oximové neutrální systémy prokázaly vazebnou schopnost vůči různým kovům jako jsou zinek, měď, hliník a pokovená ocel [82, 85–87].



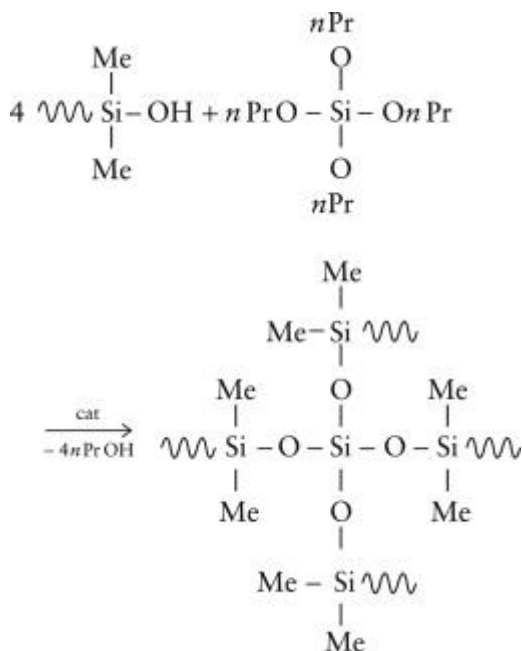
Obr. 1.5: Kondenzační reakce jednosložkových tmelů [82]

1.6.3 Kondenzační silikonové polymery vytvrzované dvousložkově

Silikonové polymery vytvrzované dvousložkovým kondenzačním systémem jsou amorfní materiály založené na polymerech s vysokou molekulovou hmotností. Nejčastěji se vyskytující v kaučukovitém stavu nad teplotou skelného přechodu T_g a pod teplotou viskózního toku T_f . Silikonové elastomery převážně tvoří D a Q silikonové funkční jednotky. Oproti silikonovým pryskyřicím mají poměr organických radikálů ke křemíku (-R/Si-) roven 2 [88]. Tyto sloučeniny vulkanizují pomocí dvousložkového kondenzačního systému, kdy vytvářejí trojrozměrnou síť působením katalyzátoru dibutylcindilaurátu (DBT) nebo oktanoátu cínu (STO) [76]. Vulkanizují se při laboratorních teplotách za vzniku silikonové pryže, která odolává teplotám v rozmezí od -50 do 180 °C (krátkodobě i 300 °C). Reakční mechanismus může být popsán kondenzační reakcí:



kde dochází k uvolnění vodíku a vzniku vazby Si-O-Si [89]. Tuto reakci lze například ilustrovat na **Obr. 1.6**. Dochází k zesíťování polymeru s -OH skupinou na konci řetězce a alkoxyilanu (např. tetra-n-propoxysilanu $Si(OnPr)_4$). Mezi vlastnosti kondenzačního mechanismu patří, že není náchylný k inhibici, ale často dochází k nežádoucímu jevu smrštění o 0,5-2 %, v důsledku tvorby druhotného produktu při chemické reakci.



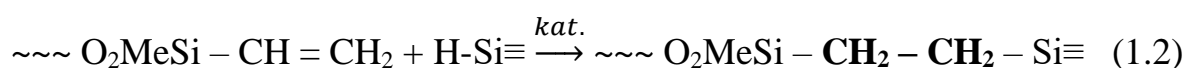
Obr. 1.6: Kondenzační reakce dvousložkového polymeru [82]

Hlavní předností silikonových elastomerů je dobrá chemická a tepelná stabilita [88]. Nevýhodou je, že hůř odolávají abrazi a rozpouštědlům (alifatickým i aromatickým) [90]. Vlastnosti lze upravit přidáním plniva, jako je oxid křemičitý anebo oxidu některých kovů, které zvyšují tuhost [89]. Pro zvýšení mechanické pevnosti se používá TiO₂ [91]. Ostatní materiály, které se používají jako plniva do silikonových polymerů, jsou pyrogenní oxid křemičitý, křemenná moučka, oxid železitý a aktivní uhlí [92].

Jako další nevýhoda se jeví degradace pomocí primárních a sekundárních aminů - aminolýza, kdy dochází k nukleofilnímu štěpení vazby Si-O, čímž se zabývala studie Chang a kol. [91], která potvrdila degradaci silikonových polymerů na lineární polydimetylsiloxan s hydroxylovými a etoxylovými skupinami na konci řetězce (EtO-PDMS-OH). Bylo také zjištěno, že polyorganosiloxany degradují v atmosféře působením hydroxylových radikálů [93]. Z hlediska použití tohoto typu materiálu pro S/S technologii je nevýhodou vysoká porositata materiálu, která může dosahovat až 70 %. [94].

1.6.4 Adiční silikonové polymery

Eliminací nežádoucího jevu smršťování lze dosáhnout adiční reakcí silikonových polymerů. Dochází k reakci dvou složek, kdy jedna obsahuje oligomer SiH (složka A) a druhá katalyzátor s polymerem obsahujícím vinylovou skupinu (složka B). Dochází k chemické reakci, která je znázorněna následující rovnicí:

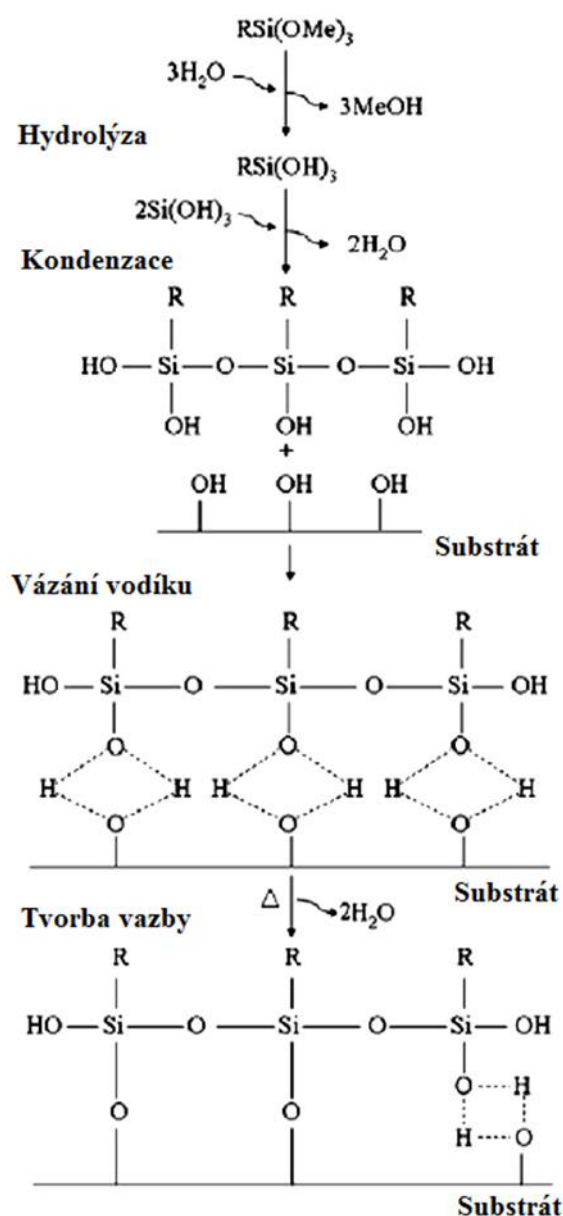


Reakce je katalyzována pomocí komplexních sloučenin platiny nebo rhodia a nedochází při ní ke vzniku nízkomolekulárních druhotných produktů [82, 92]. Nicméně, tato reakce může být inhibována, protože platinový katalyzátor snadno reaguje s donorovými sloučeninami, jako jsou například aminy a organosírové sloučeniny [95]. Dalšími inhibitory polymerizační reakce mohou být sloučeniny obsahující prvky jako cín, olovo, bismut a arsen [82, 96].

1.6.5 Nátěry na bázi silikonových polymerů

Úpravou délky řetězce Si-O-Si mohou být silikonové polymery modifikovány. Jednou z takových modifikací jsou silikonové pryskyřice o obecném vzorci R_nSiX_mO_y a molekulové hmotnosti od 2000 do 5000, přičemž poměr organických radikálů ke křemíku je (-R/Si- < 2). Jejich příprava spočívá v reakci

Důležitým faktem je, že obsahují alkoxy skupinu, která snižuje povrchové napětí betonu a je hlavním faktorem vzniku vazby mezi siloxanem a povrchem betonu, což je znázorněno na **Obr. 1.9**. Tento proces je založen na reakci silikonového polymeru s vodou, čímž dochází k hydrolyze alkoxy skupin, které se přemění na silanolovou skupinu (-OH). Jelikož je tato skupina nestabilní a velmi rychle kondenzuje na silikonovou skupinu vzniká tak chemická vazba mezi silikonovou pryskyřicí a povrchem cementového solidifikátu. Vysycháním získává takto upravený povrch hydrofobní vlastnosti [100].



Obr. 1.9: Chemická reakce mezi silikonovým polymerem a povrchem solidifikátu [100]

1.7 Makroenkapsulace odpadu

Makroenkapsulace je proces, při kterém dochází k obalení velkých částic odpadu (>60 mm) vytvořením bariéry (tenká vrstva z inertního materiálu) bránící přístupu vody k povrchu odpadu. Tato metoda je aplikována u odpadů, které nelze stabilizovat mikroenkapsulací, anebo pro zvýšení účinnosti stabilizace. Samotná bariéra přitom brání difúzi, snižuje mobilitu kontaminantů a zvyšuje pevnost matrice. Podmínkou pro vytvoření účinné bariéry je dostatečná adheze povlaku k povrchu matrice a jeho dlouhodobá stabilita. Často používanými materiály ve stavebnictví pro izolaci betonových dílů jsou epoxidové pryskyřice, akryláty anebo polyuretany, které vytvoří nepropustný obal kolem vnějšího povrchu solidifikátu [102, 103]. Hlavní výhodou makroenkapsulace je, že se zabrání přímému kontaktu povrchu odpadu s vodou, a tím vyluhování rozpustných sloučenin. Lze tak úspěšně enkapsulovat odpady s vysokým podílem rozpustných sloučenin jako například chloridu sodného (NaCl) [103]. Makroenkapsulaci lze provést kromě již zmíněných možností také roztaveným polyethylenem, cementovými maltami, nebo použitím fosfátové keramiky. Tímto typem keramiky byl úspěšně stabilizován stavební odpad s obsahem olova a rtuti [104].

Ochranné bariéry z různých polymerních materiálů jsou ve stavebnictví používány pro úpravu betonových stavebních dílů, čímž se zvyšuje jejich odolnost a prodlužuje trvanlivost. Proces makroenkapsulace odpadu je velmi podobný těmto technikám známým ze stavebnictví, kde se zpravidla ochranná vrstva o tloušťce 1-10 mm vytváří pomocí nátěrů, čímž se zabrání pronikání korozivních sloučenin do matrice betonu. Při stabilizaci/solidifikaci odpadu by měla bariéra zabránit vyluhování polutantů do okolního prostředí a chránit solidifikát (betonové těleso) před vodou, kyselinami, alkáliemi [100]. Dle normy ČSN EN 1504-2:2004 lze nátěry rozdělit do tří typů podle použití na impregnační nátěry, povlaky a hydrofobní nátěry [105]. Nejčastěji používané povlaky jsou akrylátové, z polyuretanu nebo epoxidových pryskyřic. Silikonové pryskyřice se používají spíše na hydrofobizaci povrchů betonových těles [100]. Další použití silikonových pryskyřic je pro tepelně odolné nátěrové hmoty [106].

1.8 Mikroenkapsulace odpadu

Mikroenkapsulace je proces založený na smíchání malých částí odpadu (<100 μm) s pojivem za vytvořením pevného tělesa (monolitu). Jednotlivé částice odpadu jsou obaleny pojivem, které slouží jako bariéra bránící vyluhování

polutantů [102, 107]. Tato metoda je často používaná pro odpady jako jsou kaly, kontaminované půdy a rozemletá suť [102].

1.8.1 Mikroenkapsulace odpadu pomocí silikonových polymerů

V odborné literatuře bylo nalezeno málo publikací, které by se zabývaly přímo S/S pomocí silikonových polymerů. Jeden z mála případů byla studie Millera a kol. [89], kdy pomocí materiálu obsahujícího vinylpolysiloxany byl stabilizován/solidifikován modelový odpad obsahující olovo, chrom, kadmium a měď při koncentraci 1000 mg.kg^{-1} . Současně došlo ke stabilizaci/solidifikaci chloridů a dusičnanů obsažených v odpadu [81].

Přímá aplikace silikonových polymerů obsažených v komerčních produktech Lukopren N1000 a pigmentové pastě byla testována ve studii Polívka a kol. [108, 109], kde autoři úspěšně stabilizovali radioaktivní odpad ve formě suchých vysycených iontoměničů při obsahu odpadu 20-50 hm.% v solidifikační směsi. V případě modelových vlhkých ionexů byla úspěšně testována stabilizace/solidifikace například při obsahu pojiva 35 hm.%, přičemž sušina odpadu byla 49 hm.%.

Některé další studie se zabývaly využitím polymerních materiálů pro S/S odpadu, kdy například ve studii Chan a kol. [110] byly použity dvě polymerní pryskyřice Hetron a Polymal na stabilizaci brzdového prachu obsahujícího asbest a vysoké koncentrace Zn, Ba, Pb, Fe, Cu a Cr. Bylo zjištěno, že aplikace obou pryskyřic výrazně snížila koncentrace polutantů ve výluhu, přičemž účinná S/S byla pozorována u solidifikační směsi obsahující 40 hm.% odpadu a 60 hm.% pryskyřice Polymal.

Další aplikace polymerního materiálu byla testována na S/S odpadu obsahující 0,5 hm.% a 2 hm.% fenolu, přičemž bylo dosaženo lepších výsledků při použití polymerního materiálu než u cementových solidifikátů [111].

Ve studii Massardier a kol. [112] se zabývali možností S/S pomocí termoplastů (polystyrenu, polyvinylchloridu a nízkohustotního polyethylenu) a stabilizací/solidifikací pomocí kombinace termoplastů a cementu pro stabilizaci popílku ze spalovny odpadů obsahujícího zinek, olovo a kadmium. Výsledkem této studie byla tvorba kompozitního materiálu a úspěšná S/S pro všechny testované typy polymerů při obsahu 8,5 hm.% odpadu.

1.9 Ekotoxicita

Jedním z parametrů, kterým se hodnotí nebezpečnost odpadů a účinnost S/S je ekotoxicita (nebezpečná vlastnost HP 14), která charakterizuje toxický účinek sledovaného materiálu (odpad, zemina, hornina, sediment) na mikroorganismy, živočichy, rostliny, populace, společenstva a ekosystémy [37]. Dále monitoruje a předpovídá osud cizorodých látek v prostředí, protože často dochází k zjištění ekotoxicity u látek dříve považovaných za netoxické (např. freony, polychlorované bifenyly), jelikož se nepozorovatelně kumulují v životním prostředí [37, 113]. Stanovením ekotoxicity lze tedy lépe charakterizovat škodlivost toxických látek na živé systémy a životní prostředí než jednotlivými chemickými analýzami polutantů [113].

Pro evaluaci toxicity u stabilizovaných odpadů obsahujících zinek se často používá test ekotoxicity pomocí bakterií *Vibrio fischeri*, které jsou velmi citlivé na celou řadu chemikálií [114–116]. Principem je sledování změny bioluminiscence u buněk těchto bakterií před a po expozici toxické látky. Luminiscence je způsobena přítomností lux operonu (luxCDABE), který kóduje gen, produkující enzym luciferázu emitující luminiscenci při vlnové délce 490 nm. Dalšími používanými organismy pro stanovení ekotoxicity jsou *Daphnia magna* [115, 117–119] a *Pseudomonas putida* [18].

Ekotoxikologické testy lze rozdělit podle časového působení kontaminantu na vybraném organismu. Krátkodobé testy (24 až 72 hodin) jsou testy akutní toxicity, při kterých se zjišťuje vliv toxické látky na organismus přímým kontaktem s organismem v krátkém časovém úseku. Výsledkem je letální koncentrace (LC₅₀), při které dochází k 50% úhynu testovaných organismů. Dále pak efektivní koncentrace (EC₅₀), která u 50 % testovaných organismů vyvolá sledovaný účinek a inhibiční koncentrace (IC₅₀), při které dochází ke snížení růstu testovaných organismů o 50 %. Dlouhodobými testy se zjišťuje subakutní (28-90 dní) a chronická toxicity (déle než 90 dní).

Z hlediska českých právních předpisů je testování ekotoxicity prováděno v souladu s požadavky vyhlášek č. 294/2005 sb. a č. 94/2016 [120, 121]. Příprava odpadů pro stanovení ekotoxicity je popsána normou ČSN EN 14735 [122]. Ekotoxicita se testuje na předepsaných organismech:

- a) Test na akvarijních rybách *Poecilia reticulata* nebo *Brachydanio regio* (doba působení 96 hodin) dle normy ČSN EN ISO 7346-2 [123].
- b) Test na perloočkách *Daphnia magna* (doba působení 48 hodin) dle normy ČSN EN ISO 6341 [124].

- c) Test na sladkovodních řasách *Desmodesmus subspicatus* nebo *Pseudokirchneriella subcapitata* (doba působení 72 hodin) dle normy ČSN EN ISO 8692 [125].
- d) Test na semenech vyšších rostlin hořčice bílé *Sinapis alba* (doba působení 72 hodin) dle metodického pokynu MŽP ČR pro hodnocení toxicity odpadů a vodných výluhů [126].

Výsledky zmíněných testů jsou využitelné pro hodnocení nebezpečné vlastnosti HP 14 a pro hodnocení odpadů využitelných na povrchu terénu. Odpad se považuje za ekotoxický, jestliže vodný výluh pro kterýkoliv z testovaných organismů vykazuje hodnoty LC (IC, EC)₅₀ ≤ 10 ml.l⁻¹ [121]. Další zdroje považují odpad za ekotoxický, jestliže hodnota EC₅₀ je menší nebo rovna 750 mg.l⁻¹ v testu ekotoxicity na perloočkách *Daphnia Magna*. V případě testování pomocí bioluminiscenčních bakterií *Photobacterium phosphoreum* by hodnota EC₅₀ měla být ≤ 3000 mg.l⁻¹ [117].

Ekotoxikologické testy mohou být vyhodnoceny dle klasifikačního systému toxicity (TCS) navrženého profesorem Personne, jehož cílem je zjednodušení výsledků získaných z různých ekotoxikologických testů vyjádřením jednou veličinou, a to toxickou jednotkou (TU), kterou lze vypočítat pomocí následující rovnice [127]:

$$TU = \frac{1}{a} \cdot 100 \quad (1.3)$$

Kde: a – je naměřená hodnota EC₅₀ nebo IC₅₀ během ekotoxikologického testu

Vyhodnocení testu se provádí srovnáním výsledku s pěti ekotoxikologickými třídami, které jsou rozděleny dle hodnoty TU a výsledné toxicity testovaného materiálu. Avšak ve studii Lapa a kol. [128] byly tyto ekotoxikologické třídy upraveny do následujících tříd:

1. třída – neřaděný vzorek způsobí menší než 50 % úhyn testovaných organismů (TU <1)
2. třída – neřaděný vzorek způsobí přinejmenším 50 % úhyn testovaných organismů (1 ≤ TU <10)
3. třída – 10 x nařaděný vzorek způsobí minimálně 50 % úhyn testovaných organismů (10 ≤ TU <100)
4. třída – 100 x nařaděný vzorek způsobí minimálně 50 % úhyn testovaných organismů (TU ≥100)

2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem disertační práce byla stabilizace/solidifikace odpadu za použití silikonových polymerů. Jako testovaný vzorek byl zvolen odpad ze žárového zinkování a testovány byly postupy jak s využitím hydraulických pojiv, tak i postupy používající samotné silikonové polymery.

Dílčí cíle práce zahrnují u nebezpečného odpadu:

- Charakterizaci odpadu
- Stabilizace/solidifikace pomocí cementu, popílku a fluidního popílku
- Stabilizace/solidifikace pomocí vybraných komerčních produktů na bázi silikonových polymerů (pryskyřice a elastomery)

Součástí této práce bylo vyhodnocení výsledků použitím statistické metody faktorového plánu. Dalším krokem bylo kritické zhodnocení výhod a nevýhod stabilizace/solidifikace s využitím pojiv založených na silikonových polymerech a jejich srovnání s hydraulickými pojivy.

3. MATERIÁL A METODIKA

3.1 Materiál

3.1.1 Vzorek odpadu

Experimenty se zabývaly stabilizací/solidifikací nebezpečného odpadu z technologického procesu pokovování ocelových částí ponorem – žárového zinkování. Vzorek odpadu byl sbírán z filtrů instalovaných blízko lázně s roztaveným zinkem v továrně na pokovování ocelových částí ve Valencii (Španělsko). Tyto filtry jsou pravidelně čištěny pomocí rázové vlny vzduchu a odpadající částice jsou shromažďovány ve velkých pytlech. Po naplnění je pytel uzavřen a expedován externí firmou k odstranění. Dle klasifikace pomocí evropského katalogu odpadů ho lze zařadit pod kód 11 01 98 [129].

3.1.2 Testovaná pojiva

Vzorek odpadu byl v této práci stabilizován pomocí různých hydraulických pojiv, silikonových polymerů a jejich kombinací. U vybraných solidifikátů byla navíc prováděna makroenkapsulace vytvořením sekundární bariéry.

Mezi použitá hydraulická pojiva patřil portlandský cement II/B-S (CEMMAC Inc., Horné Srnie, Slovensko), dále pak popílek z roštového spalování uhlí z firmy Teplárny Otrokovice a.s. a popílek z fluidního spalování uhlí z teplárny firmy Alpiq Generation s.r.o, Zlín. Složení jednotlivých pojiv bylo zjištěno pomocí fluorescenční rentgenové spektroskopie a je zobrazeno v **Tab. 3.1**.

Tab. 3.1 Chemické složení testovaných hydraulických pojiv (hm.%)

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₂
popílek	33,38	56,09	3,14	2,04	1,01	3,98	0,36
fluidní popílek	23,30	29,43	3,43	28,67	0,39	3,15	11,63
cement	9,88	32,48	6,33	45,46	0,02	0,87	4,96

Sekundární bariéra při makroenkapsulaci odpadu byla vytvořena pomocí přípravku LUKOFOB ELX (Lučební závody Kolín a.s., Česká republika), což je neionická vodná emulze silikonového polymeru rozpuštěného v organickém rozpouštědle s minimálním obsahem silikonu 35 hm.%. Odpařením organického rozpouštědla dochází k zesíťování polymeru a tvorbě tenkého filmu na povrchu solidifikátu. Jako referenční materiál pro tvorbu sekundární bariéry byla zvolena

vodou ředitelná akrylátová nátěrová hmota (ETERNAL, Austis a. s., Praha), která je klasifikována dle ČSN EN 1504-2 jako přípravek vhodný pro ochranu povrchu betonu [105]. Mezi její základní charakteristiky patří: sušina 50 %, hustota $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ a hodnota pH = 8,0 – 10,5.

Mikroenkapsulace odpadu byla testována pomocí silikonových polymerů LUKOPREN N1522 (Lučební závody Kolín a.s., Česká Republika) a RTV 20 (Lianhuan Group Limited, Shenzen, Čína). Tyto produkty jsou dvousložkové silikonové polymery vytvrzované přidavkem katalyzátoru. Z jednosložkových pojiv byl pak použit kondenzační tmel S9282, který se vyrábí v Lučebních závodech v Kolíně. Oproti předchozím typům se tento tmel vytvrzuje vzdušnou vlhkostí a bez přidavku katalyzátoru. Dalšími typy silikonových polymerů byly adičně vytvrzovaná dvousložková silikonová pryskyřice ESSIL 291/292 (ACR Czech s.r.o., Česká Republika) a dvousložkový silikonový polymer GMS 2628 (Dawex chemical s.r.o., Česká Republika). Posledním zkoušeným typem silikonového polymeru byl komerční výrobek MMF30FG (ACC silicones Ltd., Velká Británie), což je adiční dvousložkový silikonový polymer. Základní charakteristiky testovaných silikonových produktů jsou shrnuty v **Tab. 3.2**.

Tab. 3.2 Základní charakteristika silikonových pojiv

Produkt	Viskozita [Pa.s]	Hustota [kg.m⁻³]	Tvrdość [°Sha]	Pevnost v tahu [MPa]	Tepelná odolnost [°C]
LUKOF OB ELX	0,06-0,08	1000-1010	-	-	-
N1522	10-15	1090	53-55	3,4-3,6	-50/+250
RTV 20	15	1090	20-22	min 2,8	-
S9282	4	1240	40-60	min 1,5	-50/+180
GMS 2628	5	1150	26-28	4-5	-

Produkt	Viskozita [Pa.s]	Hustota [kg.m⁻³]	Tvrđost [°Sha]	Pevnost v tahu [MPa]	Tepelná odolnost [°C]
ESSIL	42	1080	38	5	-
MMF30FG	15	1250	30	4,4	-50/+200

3.1.3 Použité přístroje a pomůcky

- Rentgenový fluorescenční spektrometr ElvaX SER-01, Elvatech Ltd., Ukrajina
- RTG difraktometr, PANalytical X'Pert PRO, Holandsko
- Laboratorní sušárna MEMMERT GmbH+CO.KG, model 100, Německo
- Muflová pec M505-1.1., Martínek laboratorní pece, Česká republika
- Předvážky KERN 440-47, Kern & Sohn GmbH, Německo
- Analytické váhy PRECISA 120A, Typ 290-9212/F; Zurich, Švýcarsko
- Elektromagnetické míchadlo MM2, Laboratorní přístroje Praha
- Elektrické vrtulové míchadlo RZR 2020, Heidolph, Německo
- Plamenový absorpční spektrometr AAS GBS 933-AA GBC, Scientific equipment PTY LTD, Austrálie
- Analyzátor uhlíku Shimadzu TOC-5000A, Japonsko
- pH metr Inolab pH 730 s gelovou elektrodou Sentix 41, WTW, Německo
- Třepačka RS 10 BASIC YELLOW LINE, Belgie
- Konduktometr inoLAB cond 730, WTW, Německo
- Vibrační stůl V-95, Trystom, Česká republika
- Vestavná trouba MORA VT 4817, Česká republika
- Luminometr 20/20n, Turner Biosystems, USA
- Microtox M500, Modern Water, Anglie

3.1.4 Použité chemikálie

- dusičnan stříbrný p.a. (AgNO₃), výrobce: Lachner s.r.o., Neratovice
- síran zinečnatý p.a. (ZnSO₄.7H₂O), výrobce: Lachema a.s., Brno
- chroman draselný p.a. (K₂CrO₄), výrobce: Lachema a.s., Brno
- kyselina sírová p.a. (H₂SO₄), výrobce: Lachner s.r.o., Neratovice
- chlorid sodný p.a. (NaCl), výrobce: Lachema a.s., Brno

- kyselina octová p.a. (CH₃COOH), výrobce: Penta s.r.o., Praha
- kyselina dusičná p.a. (HNO₃), výrobce: Merck KGaA, Darmstadt
- D-glukosa, výrobce: Lachner s.r.o, Neratovice
- síran hořečnatý heptahydrát p.a. (MgSO₄.7H₂O), výrobce: Lachema a.s., Brno
- chlorid draselný p.a. (KCl), výrobce: Lachema a.s., Brno
- TRIS(hydroxymethyl)aminomethan, výrobce: Ing. Petr Švec – PENTA s.r.o.
- rekonstituční pufr AZF686028, výrobce: Modern water, Anglie
- kalibrační pufr (pH = 4, pH = 7 a pH = 10), výrobce: WTW, Německo
- extrakční kapalina č.2 pro TCLP (pH = 2,88±0,05)

3.2 Metody

3.2.1 Příprava solidifikátů obsahujících hydraulická pojiva

Solidifikační směsi byly připraveny smícháním vypočítaného množství odpadu, pojiva a vody. Takto připravené směsi byly míchány po dobu 5 minut v plastové misce (měkčený PVC) pomocí elektrického vrtulového míchadla. Poté byly směsi nality do plastových formiček ve tvaru válce o rozměrech 30 x 50 mm. Pro zbavení vzduchových bublinek se jednotlivé poměry nechaly vibrovat cca 7 minut na vibračním stolku, nebo do doby, kdy nedocházelo ke vzniku vzduchových bublin na povrchu solidifikátu. Potom se solidifikační směsi nechaly tuhnout v uzavřených plastových formách po dobu 28 dnů dle normy ČSN EN 196-1 [130]. Po uplynutí této doby se tělesa solidifikovaného odpadu vyjmula z forem a podrobila se vyluhovacímu testu. Vybraná tělíska byla pak před vyluhovacím testem ošetřena vytvořením sekundární bariéry (silikonový nebo akrylátový nátěr).

Zkušební tělesa solidifikovaného odpadu připravená z hydraulických pojiv byla označována podle typu pojiva a obsahů pojiva a vody, které se pohybovaly v rozmezí od 10 do 50 hm.%. Například těleso solidifikovaného odpadu s označením P1-19-10 obsahovalo 19 hm.% vody v solidifikační směsi a 10 hm.% portlandského cementu (pojivo P1) v suchých složkách směsi. Tedy tato směs byla připravena z 8,1 g cementu, 72,9 g odpadu a 19 ml vody. Ostatní hydraulická pojiva byla označena zkratkami P2 (popílek) a P3 (fluidní popílek).

3.2.2 Ošetření solidifikátů pomocí sekundární bariéry

Makroenkapsulace vybraných těles solidifikovaného odpadu byla provedena pomocí přípravku LUKOFOB ELX nebo akrylátové nátěrové hmoty ETERNAL, případně jejich kombinací. Natírání se provádělo pomocí štětce, přičemž každá

vrstva nátěrů se nechala schnout po dobu 48-72 hodin. Zpravidla se vytvořily nátěry tvořené ze dvou vrstev, přičemž spodní podstava tělesa byla natírána až po zaschnutí vrchní podstavy. Tedy každé těleso bylo natíráno ve 4 krocích.

3.2.3 Příprava solidifikátů mikroenkapsulací pomocí silikonových polymerů

Bylo připraveno několik směsí silikonového polymeru a odpadu, přičemž obsah odpadu se pohyboval v rozmezí 10–70 hm.%. Do každé solidifikační směsi připravované pomocí kondenzačních silikonových polymerů byl přidán katalyzátor v souladu s doporučením od výrobce. Solidifikační směsi obsahující jednosložkový silikonový polymer S9282 byly vytvrzovány při laboratorních podmínkách za přístupu vzduchu a bez přídavku katalyzátoru. Dalším testovaným pojivem byly dvousložkové adiční silikonové polymery, jejichž složky byly smíchány v poměru dle doporučení od výrobce.

Jednotlivé solidifikační směsi byly míchány po dobu 5 minut skleněnou tyčinkou v plastové vzorkovnici a potom byly vakuovány vodní vývěvou v exsikátoru po dobu 5 minut. V případě dvousložkových systémů byl poté přidán katalyzátor a směs byla míchána dalších 5 minut. Takto připravené solidifikační směsi se nechaly vytvrzovat minimálně po dobu 72 hodin, a poté byly vyluhovány ve zvoleném vyluhovacím médiu. Stanovené parametry byly porovnány s již dosaženými výsledky a příslušnými limitními hodnotami stanovené vyhláškou č. 294/2005 Sb [120].

3.2.4 Dvoustupňová stabilizace a solidifikace odpadu

Nejprve byly připraveny dva vzorky odpadu solidifikovaného portlandským cementem (vzorky A a B) a jeden vzorek solidifikovaný fluidním popílkem (vzorek C). Obsah odpadu se lišil v jednotlivých vzorcích, přičemž vzorek A obsahoval 62 hm.%, vzorek B obsahoval 50 hm.% a vzorek C 33 hm.%. Tyto solidifikáty byly rozmělněny pomocí tloučku a třecí misky. V dalším kroku byla tato rozmělněná solidifikační směs smíchána se silikonovým polymerem v poměru 1:1. Odpad byl tedy nejprve stabilizován hydraulickým pojivem a potom solidifikován vybraným silikonovým polymerem, doba tuhnutí byla 48-72 hodin. Každý vzorek byl připraven třikrát a vyhodnocen vyluhovacím testem dle normy ČSN EN 12457-4 [131]. Souhrn údajů o složení a stanovených parametřů připravených 12 vzorků V1-V12 obsahujících odpad, cement nebo fluidní popílek a silikonový polymer je znázorněn v **Tab. 4.10 (str. 75)**.

3.3 Stanovení obsahu zinku v sušině odpadu

Navážka vzorku odpadu 5 g byla míchána na magnetickém míchadle v 60 ml 0,5 M H₂SO₄ po dobu 15 min. Po uplynutí této doby byl roztok kvantitativně převeden do 250 ml odměrné baňky a doplněn destilovanou vodou po rysku a homogenizován promícháním. Poté byla směs přefiltrována přes filtr ze skleněných mikrovláken typu Z8 (výrobce Papírny Perštejn s.r.o.). V tomto roztoku byla stanovena koncentrace zinku metodou AAS a vypočítán obsah zinku v sušině dle rovnice:

$$c = \frac{c_{Zn} \cdot V \cdot 100}{m_{vz} \cdot DR} \quad (3.1)$$

Kde: c – koncentrace zinku v sušině odpadu [g.kg⁻¹]

c_{Zn} – koncentrace zinku ve výluhu stanovená pomocí AAS [mg.l⁻¹]

V – objem vyluhovacího média [l]

m_{vz} – hmotnost vzorku [g]

DR – podíl sušiny v analytickém vzorku [%]

3.4 Vyluhovací testy

Vzorek neupraveného odpadu a zkušební tělesa solidifikovaného odpadu byly vyluhovány v destilované vodě v poměru pevná fáze-kapalina 1:10 po dobu 24 hodin dle normy ČSN EN 12 4574-4 [131]. Po uplynutí této doby vzorky byly přefiltrovány přes filtr ze skleněných mikrovláken typu Z8. Ve filtrátu výluhu byly stanoveny následující parametry: pH, měrná vodivost, koncentrace zinku, chloridů a rozpuštěných látek. Získané výsledky byly porovnány s limitními hodnotami, které jsou stanoveny vyhláškou č. 294/2005 Sb. [120].

Dalším použitým vyluhovacím testem byl 18 ± 2 hodinový vyluhovací test v kyselině octové neboli Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) stanovený americkým úřadem pro ochranu životního prostředí (EPA), přičemž vyluhovacím médiem byla extrakční kapalina (č. 2) o hodnotě pH = 2,88±0,05. Vyluhování probíhalo ve skleněných láhvích o objemu 1 l a poměr kapalné fáze k pevné fázi byl 20:1. Ve výluzích byla stanovena koncentrace zinku a toxicita [132].

3.4.1 Dlouhodobý vyluhovací test

Tento vyluhovací test byl založen na modifikaci dynamického vyluhovacího testu dle ANSI/ANS 16.1 standardu, který slouží ke stanovení vyluhovatelnosti kontaminantů z monolitických matric [131, 133]. Výsledkem byl statický vyluhovací test s měřením aktuální koncentrace v zadaném čase. Tento test spočívá v dlouhodobém vyluhování solidifikátů destilovanou vodou v uzavřených 1 l láhvích při teplotě 23 ± 2 °C. Během tohoto typu testu nejsou vzorky míchány a je zachován poměr kapalina:pevná látka 20:1. Ve stanovených časech 2, 7, 24, 48, 72, 96, 120, 456, 1128 a 2160 hodin (celkem 90 dní) byla naměřena hodnota pH v lahvích a bylo odebráno určité množství vzorku (5 ml) pro stanovení koncentrace zinku pomocí atomové absorpční spektrometrie.

3.5 Stanovení chloridů argentometricky

Pro stanovení koncentrace chloridů bylo odebráno 10 ml vzorku výluhu. K výluhu bylo přidáno 3–5 kapek indikátoru 5 % K_2CrO_4 a roztok byl titrován 0,5 M $AgNO_3$ až do první barevné změny ze žluté do červenohnědé. Na základě spotřeby titračního činidla o známé koncentraci byla spočítána koncentrace chloridů ve výluhu dle rovnice:

$$c_{Cl^-} = M_{Cl} \cdot V_{AgNO_3} \cdot c_{AgNO_3} \cdot f_D \cdot \frac{1}{V_{vzorek}} \quad (3.2)$$

Kde: c_{Cl^-} – koncentrace chloridů ve výluhu [$g \cdot l^{-1}$]

M_{Cl} – molární hmotnost chloru [$g \cdot mol^{-1}$]

V_{AgNO_3} – spotřeba titračního činidla [l]

c_{AgNO_3} – koncentrace titračního činidla pro stanovení [$mol \cdot l^{-1}$]

f_D – faktor zředění

V_{vzorek} – pipetovaný objem analyzovaného vzorku [l]

3.6 Stanovení rozpuštěných látek

Obsah rozpuštěných látek byl stanoven dle modifikované metody ASTM D5907-13 [134]. Do předem zvážených a vysušených skleněných misek bylo pipetováno 10 ml vzorku, který byl vysušen do konstantní hmotnosti při teplotě 105 °C. Rozpuštěné látky byly počítány jako hmotnost odparku dělené pipetovaným objemem.

$$RL_{105} = \frac{(m_2 - m_1)}{V} \quad (3.3)$$

Kde: RL_{105} – hmotnostní koncentrace rozpuštěných látek [g.l^{-1}]
 m_1 – hmotnost vysušené skleněné misky [g]
 m_2 – hmotnost skleněné misky s odparkem [g]
 V – pipetovaný objem vzorku pro stanovení [l]

3.7 Měření pH

Měření probíhalo na přístroji InoLAB 730 (WTW, Německo) se skleněnou elektrodou Sentix 81, která byla kalibrována pomocí standardních kalibračních tlumivých roztoků.

3.8 Retence polutantů

Pro kompenzaci ředícího efektu byla pro každý připravený solidifikát vypočítána retence příslušného polutantu dle rovnice:

$$ret. (\%) = \frac{m_t - m_l}{m_t} \cdot 100 \quad (3.4)$$

Kde: m_t – množství polutantu v solidifikační směsi [mg]
 m_l – vyluhované množství polutantu po 28 dnech tuhnutí [mg]

3.9 Rentgenová fluorescenční analýza

Pro elementární analýzu odpadu byla použita rentgenofluorescenční analýza (XRF) s využitím ElvaX SER-01 přístroje, který má stříbrnou rentgenovou lampu. Při měření byl použit katodový proud $I = 64 \mu\text{A}$ a anodové napětí 10 kV, efektivní čas expozice byl 100 s. Sypký pevný vzorek byl nasypán do speciální vzorkovnice z polyethylenu ve tvaru trubky, přičemž na jeden konec vzorkovnice byla umístěna speciální polypropylenová fólie (Prolene film, CAT. NO: 416, Chemplex INDUSTRIES, INC.; Palm City, USA, tloušťka folie 4 μm).

3.10 Rentgenová difrakční analýza

Minerální složení odpadu bylo analyzováno pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) na přístroji PANalytical MODEL X'Pert PRO MPD s použitím $\text{Cu K}\alpha$ záření generovaného při 40 kV a 10 mA v rozsahu 2θ od 5 do 90 °. Krystalické fáze vzorků byly identifikovány dle mezinárodní databáze PDF-2 pomocí softwaru HighScore dodaného výrobcem.

3.11 Atomová absorpční spektrometrie

Koncentrace zinku byla stanovena pomocí spektrometru GBC 933 AA s plamenem acetylen-vzduch. Nastavení přístroje bylo pro vysoké koncentrace zinku následující: vlnová délka 307,6 nm, šířka spektrálního intervalu 0,2 nm a normální výška štěrbin. Korekce na pozadí byla prováděna pomocí deuteriové lampy. Kalibrační křivka byla počítána pomocí metody nejmenších čtverců, přičemž kalibrační roztoky s koncentrací zinku od 0,1 do 5 g.l⁻¹ byly připraveny ze sloučeniny ZnSO₄.7H₂O. Měření probíhalo metodou integrace a čas měření vzorku byl 3 s s trojnásobným opakováním.

Zároveň byly stanovovány i nízké koncentrace zinku v rozmezí od 0,25 do 2,5 mg.l⁻¹. Podmínky měření nízkých koncentrací zinku se lišily pouze v nastavení vlnové délky na 213,9 nm. Kalibrační řada pro nízké koncentrace zinku byla připravena z certifikovaného kalibračního standardu firmy ASTASOL (c = 1 g.l⁻¹).

3.12 Stanovení ekotoxicity

Výluhy získané dle postupu v **kap. 3.4** byly dále podrobeny testu ekotoxicity dle normy ASTM D 5660-95 za použití mořských bakterií *Vibrio Fischeri* [135]. Nejprve bylo převedeno 200 µl lyofilizovaných bakterií do kyvety obsahující 1 ml rekonstitučního pufru. Poté bylo odpipetováno 1,25 ml vzorku vodného výluhu a naředěno ředícím roztokem (2% NaCl, výrobce Modern Water) do prázdných skleněných kyvet nachystaných v přístroji MICROTOX M500 (řada A) dle metod doporučených výrobcem (6 ředění), přičemž počáteční koncentrace vzorku při měření byla 45 %. Do dalších šesti prázdných skleněných kyvet (řada B) bylo přidáno 250 µl ředícího roztoku a 10 µl roztoku s bakteriemi. Byla změřena luminiscence v čase 0 pomocí přístroje MICROTOX M500, při teplotě 15 °C. Poté bylo odebráno 250 µl naředěného vzorku anebo ředícího roztoku (řada A) a tento objem byl smíchán s naředěnou suspenzí bakterií (řada B) a po 15 minutách byla znovu změřena luminiscence. Účinná koncentrace (EC₅₀) byla vypočítána pomocí softwaru MicrotoxOmni[®] (verze 1.18) dodaného výrobcem.

Dále byla použita metoda stanovení ekotoxicity dle normy ČSN EN 11348-3 pomocí přístroje Luminometr 20/20n [136]. Před začátkem vlastního měření bylo nejprve smícháno 200 µl suspenze bakterií s 900 µl rekonstitučního pufru [137] a po 15 minutách byl připravený roztok naředěn 1000x ředícím roztokem (2% NaCl). Poté bylo odebráno 50 µl naředěné suspenze bakterií a byla změřena počáteční bioluminiscence (L₀). K suspenzi bakterií bylo přidáno 450 µl ředícího

roztoku anebo naředěného vzorku. Po uplynutí 15 minut byla znovu změřena hodnota luminiscence (L_{15}). U každého stanovení byl vypočítán korekční faktor (CF) přirozeného zeslabování luminiscence v čase na základě měření 3 slepých vzorků. Zároveň se před stanovením vzorek o objemu 100 μ l naředil ředícím roztokem faktorem 10. Bylo tedy připraveno 6 vzorků o koncentraci 100; 10; 1; 0,1; 0,01 a 0,001 %. Výsledkem stanovení bylo vypočtení inhibice (I) dle rovnic:

$$CF = \frac{\bar{L}_0}{\bar{L}_{15}} \quad (3.5)$$

Kde: CF – korekční faktor

\bar{L}_0 – průměr luminiscence slepých vzorků na počátku měření

\bar{L}_{15} – průměr luminiscence slepých vzorků na konci měření

$$L_{15corr} = CF \cdot L_{15} \quad (3.6)$$

Kde: L_{15corr} – korigovaná hodnota luminiscence na konci měření

L_{15} – luminiscence na konci měření

CF – korekční faktor

$$I = \frac{(L_0 - L_{15corr}) \cdot 100}{L_0} \quad (3.7)$$

Kde: I – inhibice [%]

L_0 – luminiscence v počátku měření

L_{15} – luminiscence na konci měření korigovaná korekčním faktorem (CF)

Hodnota IC_{50} byla získána vypočtením z rovnice lineární regrese sestavené v grafu závislosti inhibice na logaritmu koncentrace. Hodnota ekotoxicity vyjadřená v toxických jednotkách byla vypočtena dle rovnice (1.3) uvedené v **kap. 1.9**.

3.13 Statistické vyhodnocení

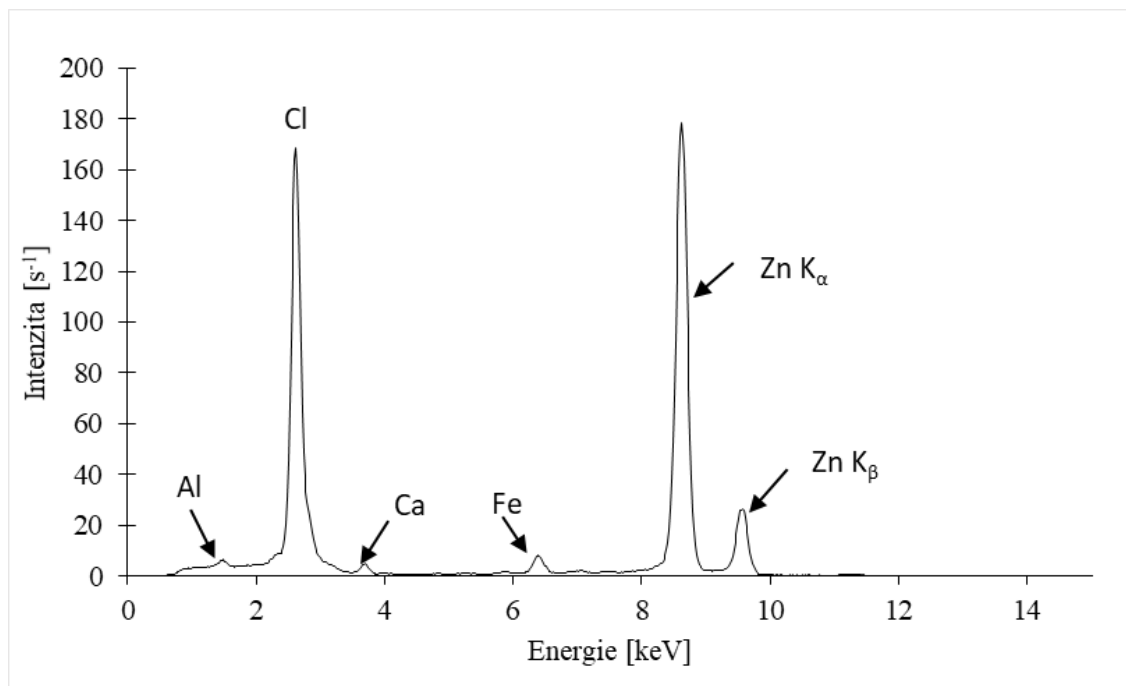
Naměřená data byla vyhodnocena pomocí statistického programu STATGRAPHICS Centurion[®] (verze 16.1.11) a pomocí faktorového plánu experimentu (DOE) s více úrovněmi (multilevel factorial design). Obsah vody a pojiva byly hlavními sledovanými faktory a koncentrace zinku, chloridů

a rozpuštěných látek případně retence zinku byly závislé proměnné. Pomocí statistické analýzy ANOVA se zjistily jednotlivé efekty mezi těmito veličinami. Výsledkem bylo sestrojení Paretových diagramů, které měly hladinu významnosti zvolenu na 95 %, a pokud hodnota pravděpodobnosti p byla menší než 0,05, tak proměnné, které překročily tuto linii, byly označeny za statisticky významné. U každé z nich pak symbol (+) nebo (-) indikoval zvýšení koncentrace dané veličiny anebo snížení. Cílem bylo optimalizovat uvedené závislé proměnné, což bylo dosaženo pomocí metody multi-response optimization (MRO), kdy se pro každou závisle proměnnou vypočítala Derringerova funkce vhodnosti, tj. „desirability function“, přičemž hodnota hledané odpovědi mohla být minimalizována, maximalizována anebo přesně konkretizována. Tato funkce nabývá hodnot od 0 do 1, kde 0 značí nepřijatelnou hodnotu a 1 značí hodnotu žádanou. Takto získané odpovědi byly sjednoceny do jedné funkce za účelem nalezení optimálního bodu (nastavení) tj. solidifikační směs, která by splňovala všechny limity. Dosažené výsledky jsou graficky zobrazeny pomocí metody plochy odezvy (RS) [12, 138–142].

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

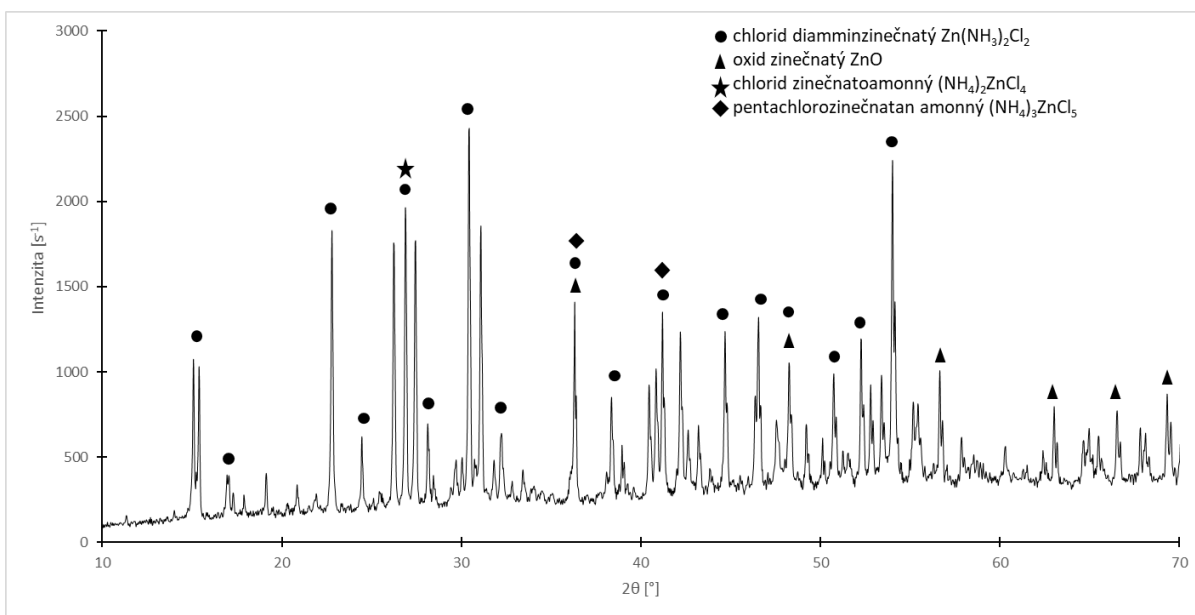
4.1 Charakterizace odpadu

Z výsledků XRF analýzy vyplynulo, že v odpadu byl obsažen hlavně zinek a chlor, který byl s největší pravděpodobností přítomen ve formě chloridů. Dále byly přítomny prvky Ca, Fe, Al ve stopovém množství, což je znázorněno na **Obr. 4.1**.



Obr. 4.1: XRF spektrum testovaného odpadu

Pro zjištění mikrostruktury odpadu byla použita rentgenová difrakční analýza (XRD). Bylo zjištěno, že vzorek odpadu obsahuje převážně sloučeninu $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Dalšími stanovenými sloučeninami byly ZnO , $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$ a $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$. Rentgenový difraktogram je zobrazen na **Obr. 4.2**.



Obr. 4.2: Rentgenový difraktogram testovaného odpadu

Vzorek odpadu byl dále podroben stanovení sušiny, sypné hmotnosti a hustoty [143]. Zároveň byla vypočtena hodnota retence zinku ve vodném výluhu. Výsledky těchto měření jsou uvedeny v **Tab. 4.1**.

Tab. 4.1 Stanovené základní parametry testovaného odpadu

Měřená veličina	Stanovená hodnota
Sušina [%]	98
Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2,14
Sypná hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	0,79
Retence [%]	68

Odpad s obsahem zinku byl vyluhován v destilované vodě po dobu 24 hodin dle ČSN EN 12457-4 [131]. Ve výluhu byly zjištěny koncentrace zinku, chloridů a rozpuštěných látek. Stanovené hodnoty jsou přehledně shrnuty v **Tab. 4.2**. Analýzou sušiny odpadu dle **kap. 3.3** bylo zjištěno, že odpad obsahoval 232 ± 7 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ zinku, tedy 23,2 hm.% a 382 ± 2 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ chloridů, tedy 38,2 hm.%. Koncentrace zinku ve vodném výluhu byla $4,6\pm 0,2$ $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, koncentrace chloridů $23,8\pm 0,3$ $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a koncentrace rozpuštěných látek $39,7\pm 5$ $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Tab. 4.2 Stanovené parametry ve vodném výluhu zinkového odpadu a limity pro III. vyluhovací třídu

Parametr	Stanovená hodnota	Limity pro III. vyluhovací třídu
c_{Zn} [g.l ⁻¹]	4,53±0,05	0,020
c_{Cl^-} [g.l ⁻¹]	23,8±0,3	2,5
c_{RL105} [g.l ⁻¹]	39,7±5	10,0
$c_{SO_4^{2-}}$ [g.l ⁻¹]	<0,3	5,0
pH [1]	6,4	≥6
γ [S.m ⁻¹]	9,7	-

Dále byl stanoven obsah amoniakálního dusíku metodou dle Hanuše s výsledkem 15±0,3 hm.% a gravimetricky obsah síranů 0,28 hm.%. Pokles sledované aktivity mikroorganismů o 50 % byl zaznamenán při obsahu 1,2 % 500 x naředěného výluhu odpadu v testovacím roztoku, což odpovídá hodnotě toxicity 42.10³ TU.

4.2 Stanovení sledovaných parametrů u slepých vzorků testovaných pojiv

Z testovaných silikonových pojiv byla připravena zkušební tělíska podobných rozměrů jako vzorky solidifikovaného odpadu. Tato tělíska byla vyluhována v destilované vodě jako slepé vzorky, za účelem posouzení ovlivňování koncentrací polutantů ve výluzích jednotlivých solidifikátů. Hydraulická pojiva (portlandský cement, popílky) byla naopak vyluhována v práškovém stavu. Výsledky stanovení sledovaných parametrů jsou shrnuty v **Tab. 4.3**.

Tab. 4.3 Stanovené parametry ve výluzích testovaných pojiv

Typ pojiva	pH [1]	γ [S.m ⁻¹]	c_{Cl^-} [mg.l ⁻¹]	c_{RL105} [g.l ⁻¹]	c_{Zn} [mg.l ⁻¹]
Portlandský cement	12,2	1,24	44,7	3,53	0,329
Popílek	11,3	0,21	1070	0,97	0,107
Fluidní popílek	12,1	1,07	89,5	5,18	0,064
N1522	7,6	0,033	0	0,02	1,89
RTV20	7,1	0,074	0	0,01	2,94
S9282	8,0	0,065	0	0,03	0,5
GMS 2628	8,2	0,081	0	0,2	15
ESSIL 291/292	7,1	0,071	0	0,05	0
MMF30FG	4,3	0,008	0	0,02	0

Koncentrace zinku u všech slepých vzorků byly velmi nízké. Většina nepřekračovala II. limitní třídu vyluhovatelnosti s výjimkou silikonového pojiva GMS 2628, což mohlo být způsobeno pigmenty na bázi ZnO. Koncentrace chloridů byla u všech typů silikonových pojiv zanedbatelná, u hydraulických pojiv zvýšenou koncentrací chloridů vykazoval pouze popílek z roštového spalování uhlí. Nicméně, ani v tomto případě koncentrace chloridů nepřekračovala III. třídu vyluhovatelnosti.

4.3 Stabilizace/solidifikace pomocí hydraulických pojiv

Celkem bylo připraveno 40 solidifikačních směsí o různém obsahu pojiva, odpadu a vody. Bylo zjištěno, že nejnižší vyluhovatelnost zinku vykazovaly pro jednotlivé typy pojiv směsi P1-19-20, P2-10-10 a P3-40-30 (přehled výsledků je uveden v příloze A, Tab. A1-A3). Stanovené koncentrace zinku byly následující 51 mg.l⁻¹, 552 mg.l⁻¹ a 251 mg.l⁻¹, z čehož vyplývá, že z hlediska fixace zinku byla nejlepší stabilizace za použití portlandského cementu. Navíc, v rentgenových difraktogramech cementových solidifikátů byla nalezena hydratační fáze cementu (C₂H₆CaO₆S₂.3CaO.Al₂O₃.11,5H₂O), která by mohla být odpovědná za pokles koncentrace zinku v důsledku výměny zinečnatých iontů s vápenatými. U ostatních pojiv nebyla tato fáze nalezena. Stanovené parametry jsou shrnuty v **Tab. 4.4**, kde nejlepší dosažené hodnoty jsou zvýrazněny tučným písmem.

Tab. 4.4 Stanovené parametry u nejlepších solidifikačních směsí z hlediska koncentrace zinku ve výluhu

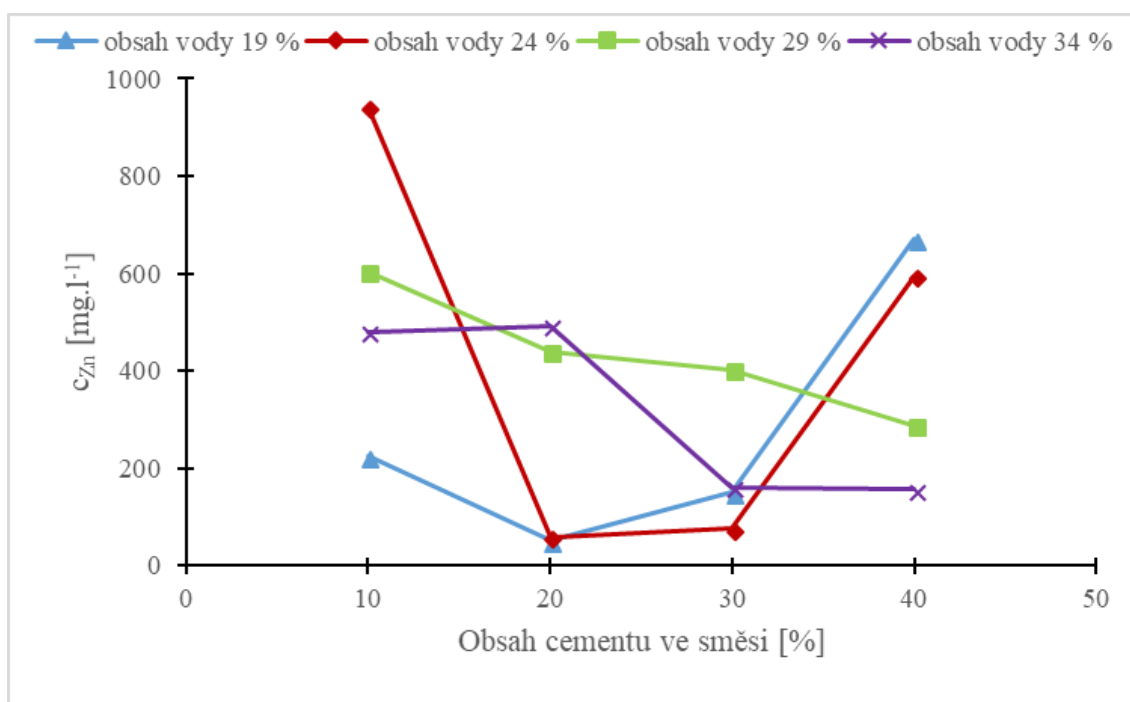
Vzorek	pH [1]	c _{Zn} [g.l ⁻¹]	c _{Cl⁻} [g.l ⁻¹]	c _{R105} [g.l ⁻¹]	Retence Zn [%]
Odpad	6,4	4,5	23,8	39,7	68,0
P1-19-20	8,8	0,051	12,4	37,3	99,7
P2-10-10	6,8	0,552	10,6	36,1	97,1
P3-40-30	8,1	0,251	7,5	22,2	97,6
limit	≥6	0,02	2,5	10	-

Koncentrace chloridů a rozpuštěných látek byla nejnižší při použití fluidního popílku jako pojiva, což lze vysvětlit mnohem nižším obsahem odpadu ve směsi než v případě použití cementu anebo popílku. Nicméně ani v jednom případě se nepodařilo splnit limitní hodnoty III. třídy vyluhovatelnosti, což značí, že S/S tohoto typu odpadu pouze pomocí hydraulických pojiv není dostatečně účinná. Účinnost stabilizace odpadu lze kromě legislativních kritérií hodnotit také mírou fixace polutantu v solidifikátu, tedy retencí sledovaného polutantu. Dle tohoto kritéria se za účinnou S/S považuje takový postup, při kterém je parametr retence vyšší, než byl u neupraveného odpadu. Jak je z **Tab. 4.4** zřejmé, u všech 3 pojiv došlo k výraznému zvýšení retence zinku. Lze tedy konstatovat, že všechna uvedená pojiva do jisté míry fixují zinek do matrice, přičemž nejlepší hodnoty bylo dosaženo u portlandského cementu.

4.3.1 Vliv obsahu cementového pojiva na účinnost stabilizace

Bylo připraveno 16 cementových solidifikátů s různým obsahem odpadu, pojiva a vody. Obsah cementu se pohyboval v rozmezí od 6,6 do 32,4 hm.% a obsah odpadu byl v rozmezí od 48,6 do 59,4 hm.%. Bylo zjištěno, že nejnižší koncentrace zinku ve výluhu byla stanovena u poměru P1-19-20, a to 51 mg. l⁻¹, přičemž u dalších dvou solidifikátů byla koncentrace zinku ve výluhu menší než 100 mg.l⁻¹ (viz příloha A, tab. A1). Tedy ani jeden vodný výluh solidifikátu nesplnil limitní hodnoty III. vyluhovací třídy, tj. pro uložení na skládku nebezpečného odpadu. Jednou z příčin dosaženého výsledku mohla být vysoká koncentrace zinku v odpadu, protože zinek všeobecně zpomaluje nebo inhibuje

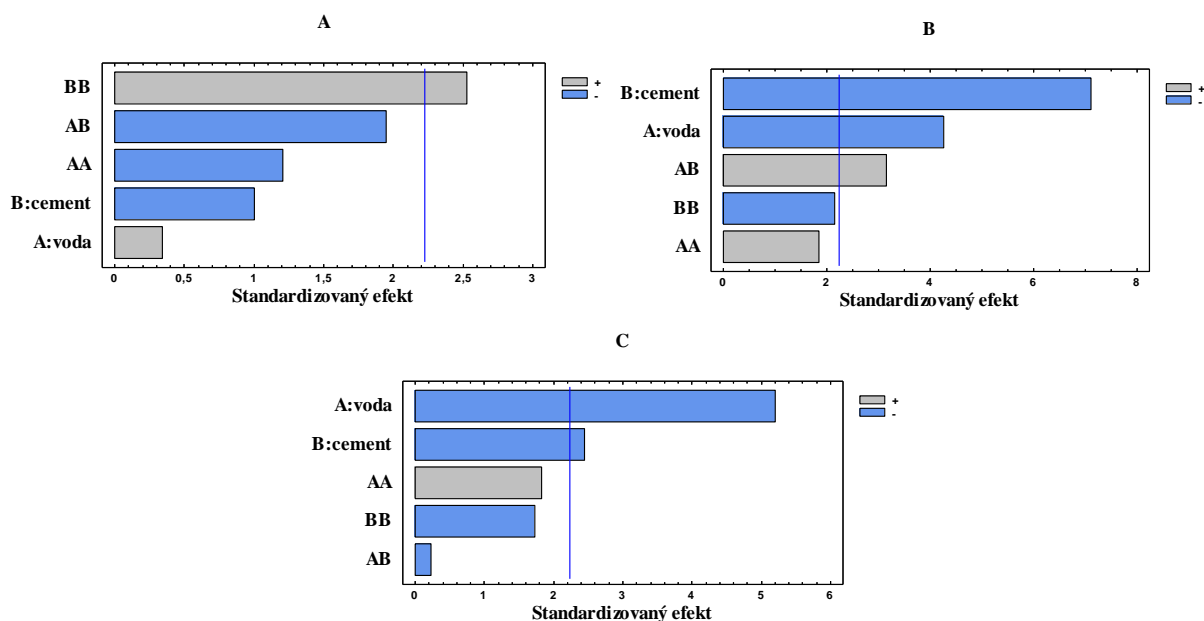
hydrataci cementu. Zároveň v rozmezí pH od 7 do 11,8 se v roztoku obsahujícím amonné soli zinek mohl vyluhovat jako komplexní sloučenina $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Z Obr. 4.3 je patrné, že se zvyšujícím se obsahem pojiva ve směsi se postupně snižovala koncentrace zinku ve výluhu u vyšších obsahů vody. Ovšem nedocházelo k úplné hydrataci, protože nebylo pozorováno úplné ztuhnutí těles. Naopak u nižších obsahů vody ve směsi byla koncentrace nejnižší při obsahu 20 a 30 hm.% pojiva, což bylo pravděpodobně způsobeno tvorbou sraženiny $\text{Zn}(\text{OH})_2$, jelikož hodnoty pH byly v rozmezí od 8,8 do 9,7. Při těchto hodnotách pH se právě ve vodném prostředí nejlépe tvoří sraženiny zinku. Autoři Rozumová a kol. [3] taktéž uvádějí obsah 30 hm.% cementového pojiva ve směsi jako vhodný postup stabilizace obdobného odpadu. Dále bylo pozorováno, že imobilizace zinku probíhala již od nízkých obsahů cementu v solidifikační směsi, protože koncentrace zinku ve výluhu se oproti naměřené koncentrace zinku ve výluhu odpadu výrazně snížila [3].



Obr. 4.3: Závislost koncentrace zinku na obsahu cementu ve směsi

Pro každý sledovaný polutant byly pomocí statistického programu Statgraph sestrojeny Paretovy diagramy, které měly objasnit vliv obsahu pojiva ve směsi. Bylo zjištěno, že v případě stabilizace/solidifikace zinkového odpadu dochází k statisticky významnému ovlivňování koncentrace zinku pouze u kvadratického členu obsahu cementu v regresní rovnici. U obsahu cementu ani vody

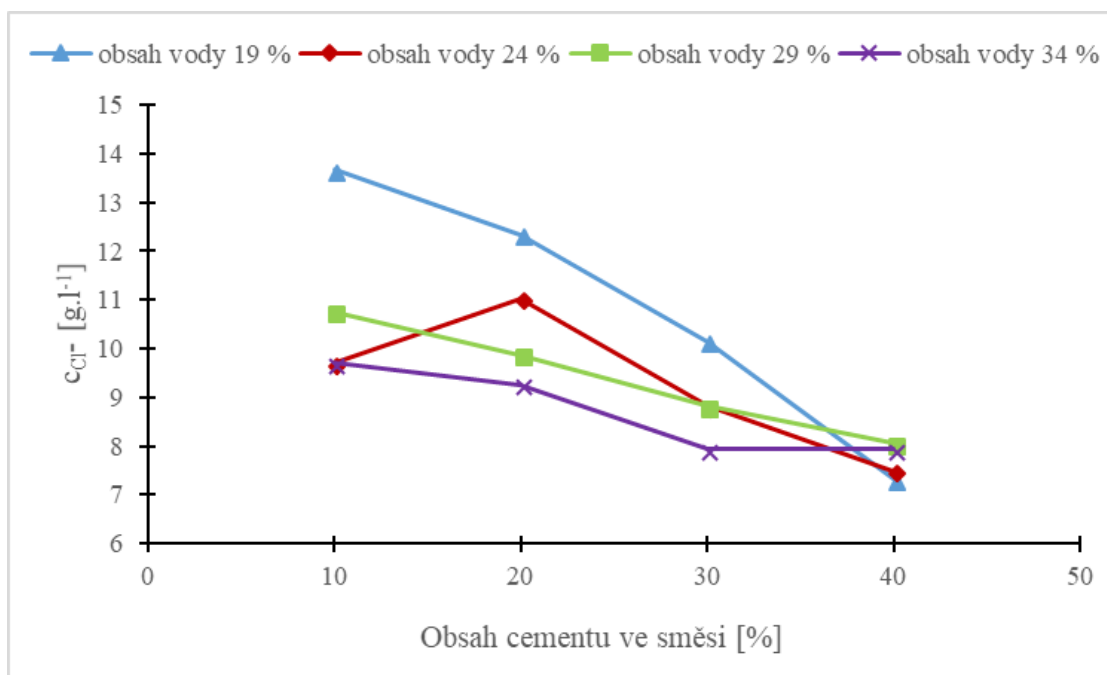
v solidifikační směsi nebyl pozorován významný vliv na koncentraci zinku, což je znázorněno na **Obr. 4.4**.



Obr. 4.4: Paretovy diagramy pro koncentraci zinku (a), chloridů (b) a rozpuštěných látek (c) ve výluhu v závislosti na obsahu vody (A) a cementu (B)

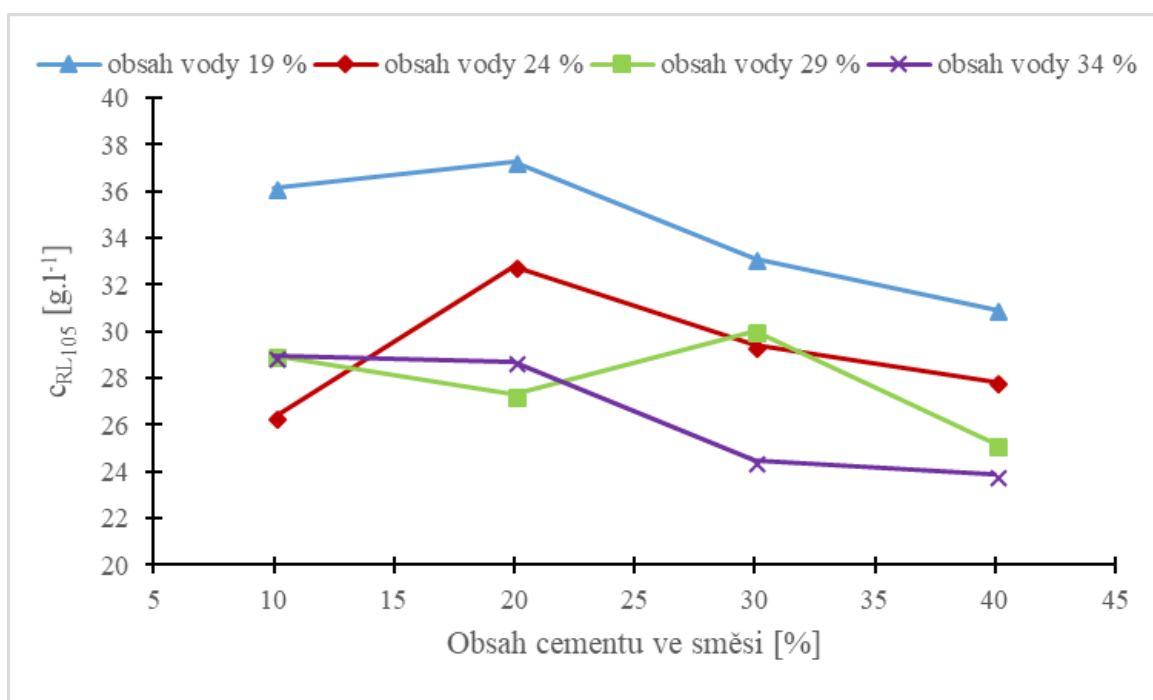
Koncentrace chloridů ve výluzech cementových solidifikátů byla stanovena v rozmezí od 7,32 do 13,67 g.l⁻¹, přičemž nejnižší koncentrace chloridů byla naměřena u poměru P1-19-40. Lze tedy konstatovat, že ani jeden vodný výluh cementových solidifikátů nesplnil limitní hodnoty III. vyluhovací třídy. Z **Obr. 4.5** je patrné, že s přidavkem cementového pojiva do směsi se postupně snižovala koncentrace chloridů ve výluhu u jednotlivých poměrů. Tento trend mohl být způsoben obsahem odpadu, který se postupně snižoval, tzv. zřed'ovacím efektem. Výjimkou byla řada s obsahem 24 hm.% vody, kdy z počátku docházelo k nárůstu koncentrace chloridů ve výluhu. V jiné studii potvrdili fakt, že použití portlandského cementu na stabilizaci chloridů není účinné z důvodu nedostatku etringitu [3]. Příčinou nízké účinnosti fixace chloridů při cementaci, může být jejich neochota tvořit málo rozpustné sraženiny a téměř žádná závislost jejich rozpustnosti na hodnotě pH.

Pomocí Paretoových diagramů bylo zjištěno, že koncentrace chloridů byla statisticky významně ovlivňována obsahem cementu i vody v solidifikační směsi. Oba tyto sledované parametry snižovaly koncentraci chloridů, což je znázorněno na **Obr. 4.4**. Naproti tomu, toto snížení lze patrně přisoudit právě výše zmíněnému zřed'ovacímu efektu, neboť retence chloridů se v některých případech se zvýšením obsahu pojiva dokonce snížila – viz **kap. 4.7**.



Obr. 4.5: Závislost koncentrace chloridů na obsahu cementu ve směsi

Dalším sledovaným parametrem byla koncentrace rozpuštěných látek. Bylo zjištěno, že nejnižší koncentrace byla stanovena u poměru P1-34-40, a to 23,85 g.l⁻¹, přičemž rozsah koncentrací se pohyboval v rozmezí od 23,85 do 37,28 g.l⁻¹. Z **Obr. 4.6** je patrné, že u všech solidifikátů byla koncentrace rozpuštěných látek nižší než stanovená hodnota ve výluhu neupraveného odpadu. Nejnižší hodnota koncentrace rozpuštěných látek byla stanovena u solidifikační směsi obsahující nejméně odpadu. Obsah rozpuštěných látek ani v jednom případě nevyhověl limitním hodnotám III. vyluhovací třídy. Toto zjištění bylo v souladu se studií Rozumová a kol. [3], kde také nebylo dosaženo k dostatečné stabilizace rozpuštěných látek při solidifikaci pomocí cementu. Lze usuzovat, že chloridy a rozpuštěné látky nebyly účinně imobilizovány, protože během hydratačního procesu cementu nedošlo ke vzniku dostatečného množství etringitu nutného ke stabilizaci těchto aniontů [3, 51].



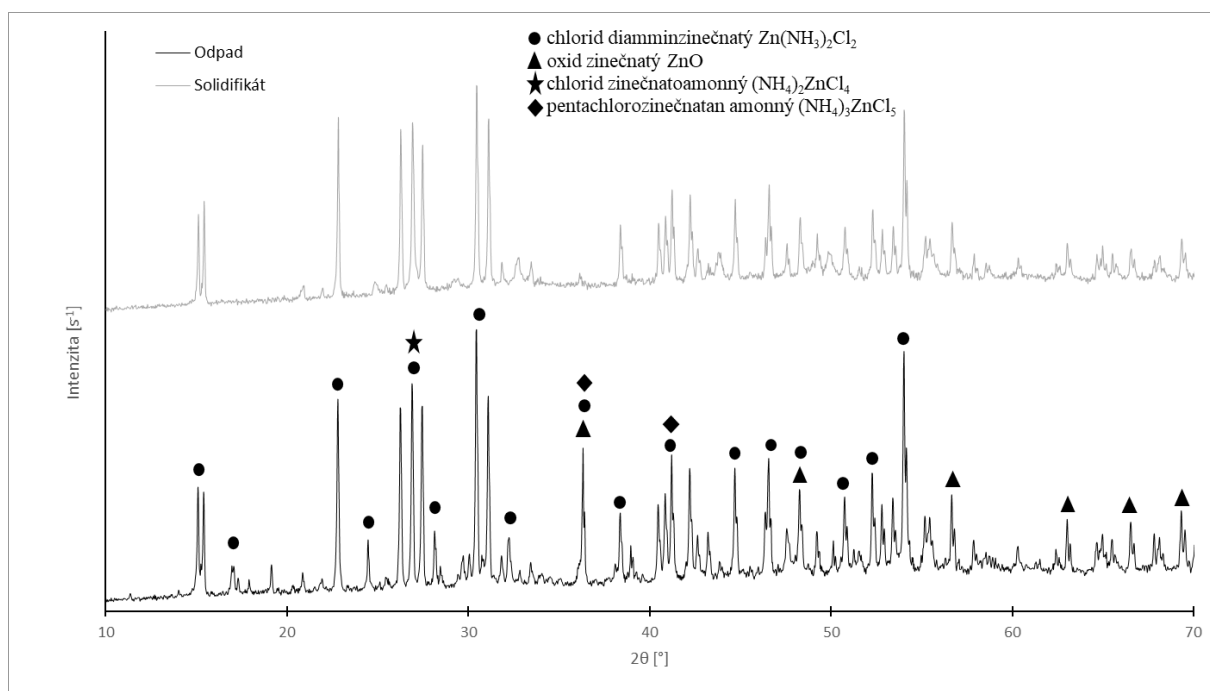
Obr. 4.6: Závislost koncentrace rozpuštěných látek na obsahu cementu

Statistická analýza rovněž ukázala, že koncentrace rozpuštěných látek byla statisticky významně ovlivněna obsahem vody v solidifikační směsi a mírně i obsahem cementu, což je znázorněno na **Obr. 4.4**. Oba obsahy snižovaly koncentraci rozpuštěných látek. Tato zjištění jsou vysvětlitelné pomocí prostého zředovacího efektu, obdobně jako u koncentrace chloridů.

4.3.2 Rentgenová difrakční analýza cementového solidifikátu

Na základě výsledků vyluhovacích testů byl vybrán vzorek solidifikovaného odpadu (P1-19-20), který byl poté analyzován pomocí difrakčního rentgenu. Bylo zjištěno, že strukturální složení tohoto vzorku se příliš nelišilo od složení neupraveného odpadu. V solidifikátu byla nejvíce zastoupena sloučenina chloridu diamminzinečnatého stejně jako v případě neupraveného odpadu, tedy patrně nedocházelo k stabilizaci, a proto zůstávala vyluhovatelnost zinku stále vysoká. V rentgenovém difraktogramu (viz **Obr. 4.7**) solidifikátu nebyl stanoven pík znázorňující sloučeniny oxidu zinečnatého a soli $(NH_4)_3ZnCl_5$, přičemž tuto sloučeninu lze lépe formulovat jako podvojnou sůl $(NH_4)_2ZnCl_4 \cdot NH_4Cl$ vzhledem ke krystalické struktuře [144]. Dle stanovených koncentrací ve výluzích cementových solidifikátů a koncentrací rozpuštěných látek se pravděpodobně disociací této sloučeniny na ionty zvyšovala koncentrace Zn^{2+} a Cl^- těchto prvků ve výluhu [145]. Částečná imobilizace zinku mohla být způsobena tvorbou již

zmíněné hydratační fáze cementu, kdy docházelo k výměně zinečnatých iontů za vápenaté.

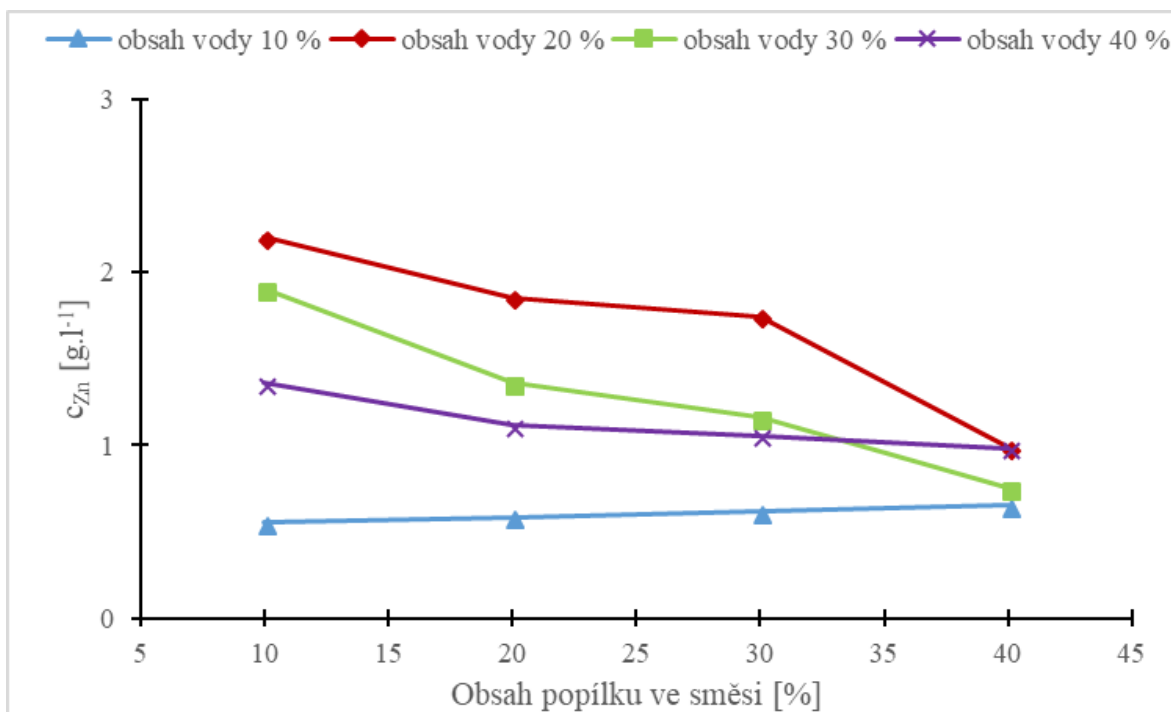


Obr. 4.7: Srovnání rentgenového difraktogramu odpadu a cementového solidifikátu

4.3.3 Stabilizace/solidifikace pomocí popílku

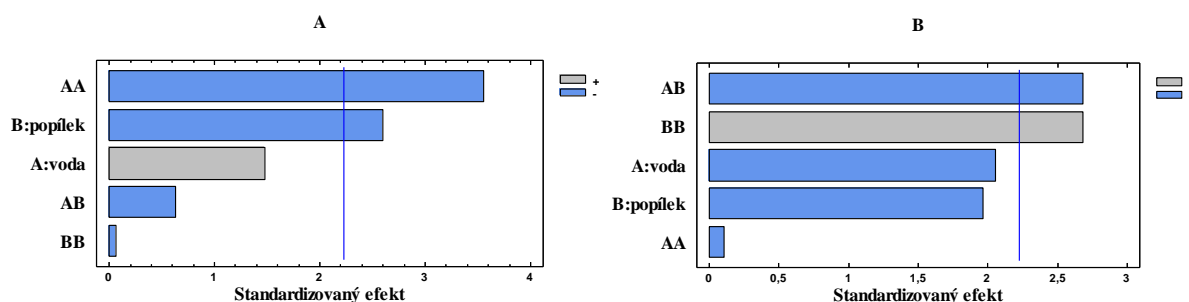
Bylo připraveno 16 vzorků odpadu solidifikovaného pomocí popílku. Obsah popílku ve vzorcích se pohyboval v rozmezí od 6 do 36 hm.% a obsah odpadu byl v rozmezí od 36 do 81 hm.%. Součet těchto dvou složek byl doplněn množstvím vody do 100 hm.%. Nejnižší koncentrace zinku ve výluhu byla 552 mg.l^{-1} u směsi P2-10-10, což nesplňovalo limit III. vyluhovací třídy. Z Obr. 4.8 je patrné, že koncentrace zinku ve výluhu se se zvyšujícím obsahem popílku v solidifikační směsi mírně snižovala anebo zůstávala téměř konstantní. Nejnižší koncentrace zinku byly stanoveny pro nejnižší obsahy vody ve směsi, což může být vysvětleno skutečností, že pouze tyto směsi s nejnižším obsahem vody ztuhly na pevné těleso, zatímco při vyšších obsazích vody zůstávala směs i po 28 dnech plastická, tedy nedošlo k solidifikaci. Vliv obsahu popílku v solidifikační směsi byl výrazně nižší než u cementových solidifikátů, což mohlo být způsobeno nízkým obsahem oxidu vápenatého (CaO) a tedy malou tvorbou vápenato-silikátových hydrátů potřebných pro stabilizaci. Ve studii Srivastava a kol. [56], byl úspěšně stabilizován odpad s obsahem zinku za použití 56 hm.% popílku aktivovaného portlandským cementem. Jednalo se ovšem o odpad

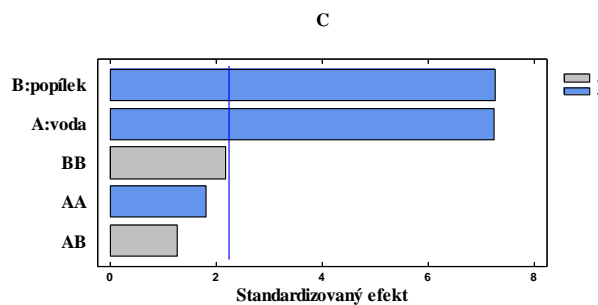
s výrazně nižším obsahem zinku, než má odpad ze žárového zinkování a dávkování pojiva v této studii bylo neobvykle vysoké. Naopak solidifikáty připravené smícháním popílku a odpadu ze žárového zinkování vykazovaly nejvyšší koncentraci zinku ve výluhu při obsahu pojiva 10 hm.%.
 s výrazně nižším obsahem zinku, než má odpad ze žárového zinkování a dávkování pojiva v této studii bylo neobvykle vysoké. Naopak solidifikáty připravené smícháním popílku a odpadu ze žárového zinkování vykazovaly nejvyšší koncentraci zinku ve výluhu při obsahu pojiva 10 hm.%.



Obr. 4.8: Závislost koncentrace zinku ve výluhu na obsahu popílku ve směsi

Pomocí Paretových diagramů bylo zjištěno, že koncentrace zinku ve výluhu byla statisticky významně snižována obsahem popílku v solidifikační směsi. Zatímco u obsahu vody byla statisticky významná pouze kvadratická interakce (koeficient AA), což je znázorněno na Obr. 4.9.

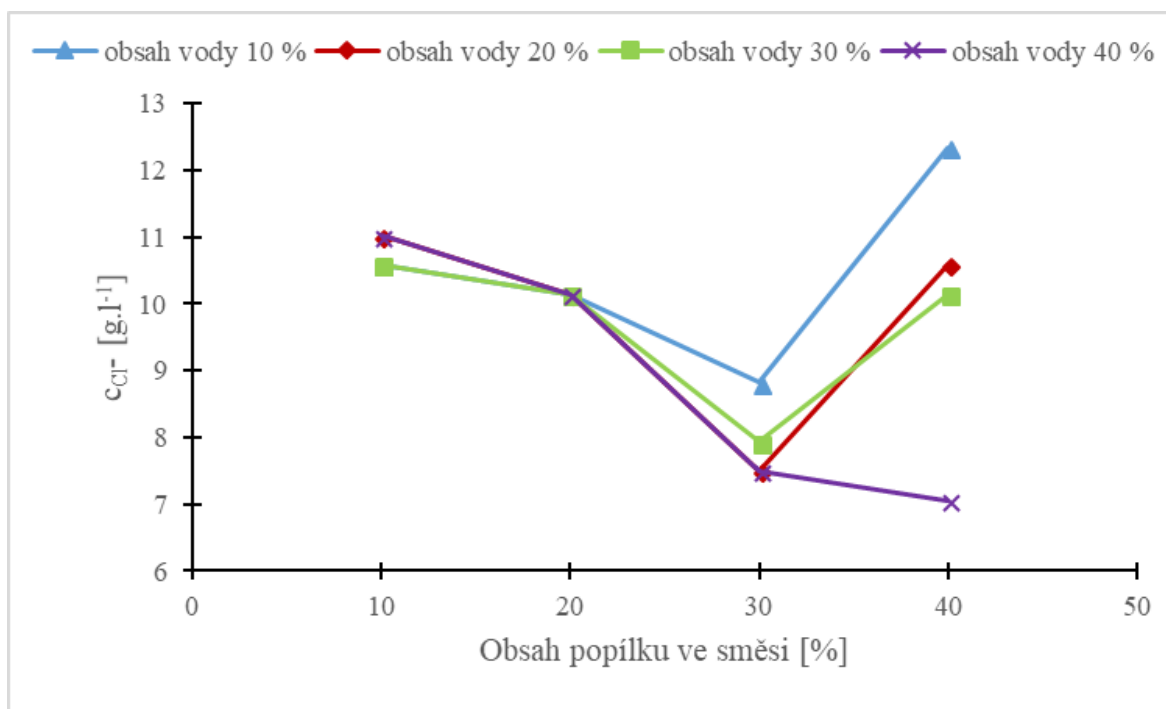




Obr. 4.9: Paretovy diagramy pro koncentraci zinku (a), chloridů (b) a rozpuštěných látek (c) ve výluhu v závislosti na obsahu vody (A) a popílku (B)

Dalším sledovaným parametrem byla koncentrace chloridů, která se, podobně jako v případě solidifikace odpadu cementem, snížila oproti neupravenému odpadu pravděpodobně především v důsledku zředovacího efektu. Z **Obr. 4.10** je patrné, že koncentrace chloridů ve výluhu s rostoucím obsahem popílku mírně klesala až do obsahu 30 hm.%, kde bylo dosaženo minima s výjimkou solidifikátu s obsahem 40 hm.% vody. V solidifikačních směsích s obsahem větším než 30 hm.% došlo u solidifikátů s nízkým obsahem vody k nárůstu koncentrace chloridů. U těchto směsí byla pozorována krystalizace solí na povrchu tělesa v průběhu vysychání, což mohlo vést k rychlejšímu rozpouštění těchto solí a jejich vyluhování. Naměřené hodnoty koncentrace chloridů nesplňovaly limit pro III. vyluhovací třídu u žádného ze vzorků stabilizovaného popílku.

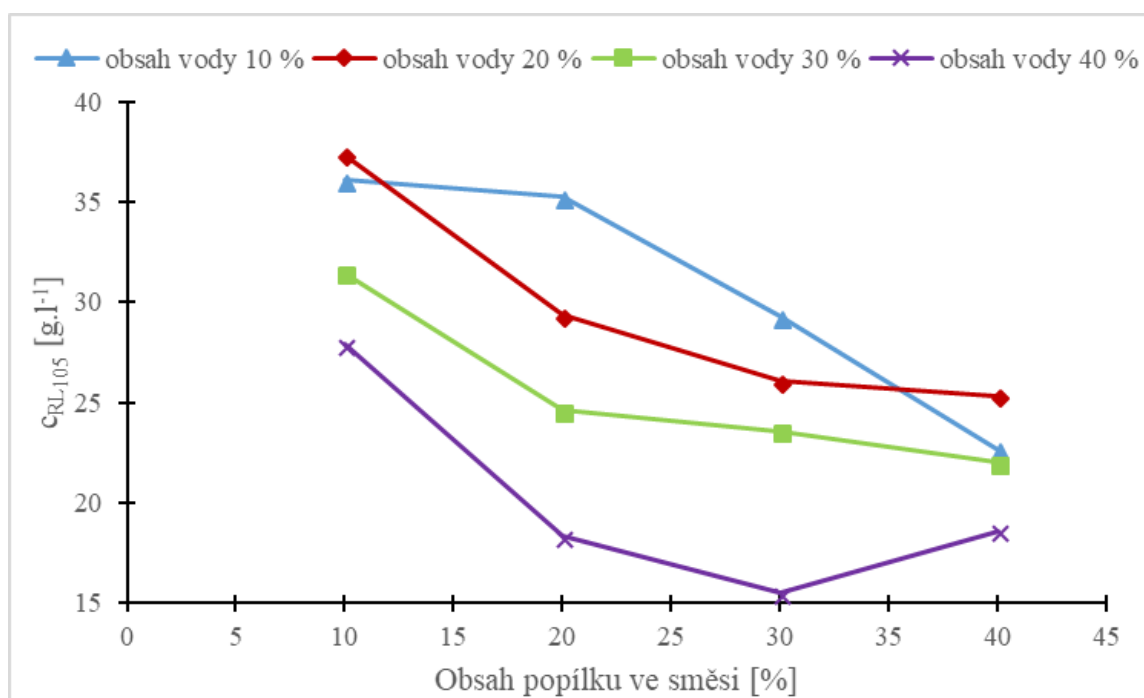
Pomocí Paretových diagramů nebyl prokázán statisticky významný vliv obsahu vody a ani popílku na koncentraci chloridů ve výluhu, což je znázorněno na **Obr. 4.9**. Byl pouze pozorován statisticky významný vliv na koncentraci chloridů u kvadratické interakce (BB) a interakci nezávisle proměnných (AB).



Obr. 4.10: Závislost koncentrace chloridů na obsahu popílku ve směsi

Koncentrace rozpuštěných látek byla pro solidifikáty připravené z popílku stanovena ve vyluzích v rozmezí od 15,5 do 37,4 $g.l^{-1}$. Nejnižší hodnota byla naměřena u poměru P2-40-30. Z Obr. 4.11 je patrné, že koncentrace rozpuštěných látek se zvyšujícím obsahem pojiva mírně klesaly s výjimkou solidifikátů obsahujících 40 hm.% vody. Bylo pozorováno podobné chování jako v případě chloridů, kdy pravděpodobně nedochází z důvodu vysoké koncentrace sledovaných polutantů k tvorbě sítě hydrátů a jejich množství je minimální pro imobilizaci polutantů. Díky porositě solidifikátů voda difunduje do matrice a disociované soli jsou vyluhovány, což bylo pozorováno i na povrchu těles solidifikovaného odpadu, kde docházelo k tvorbě výkvětů.

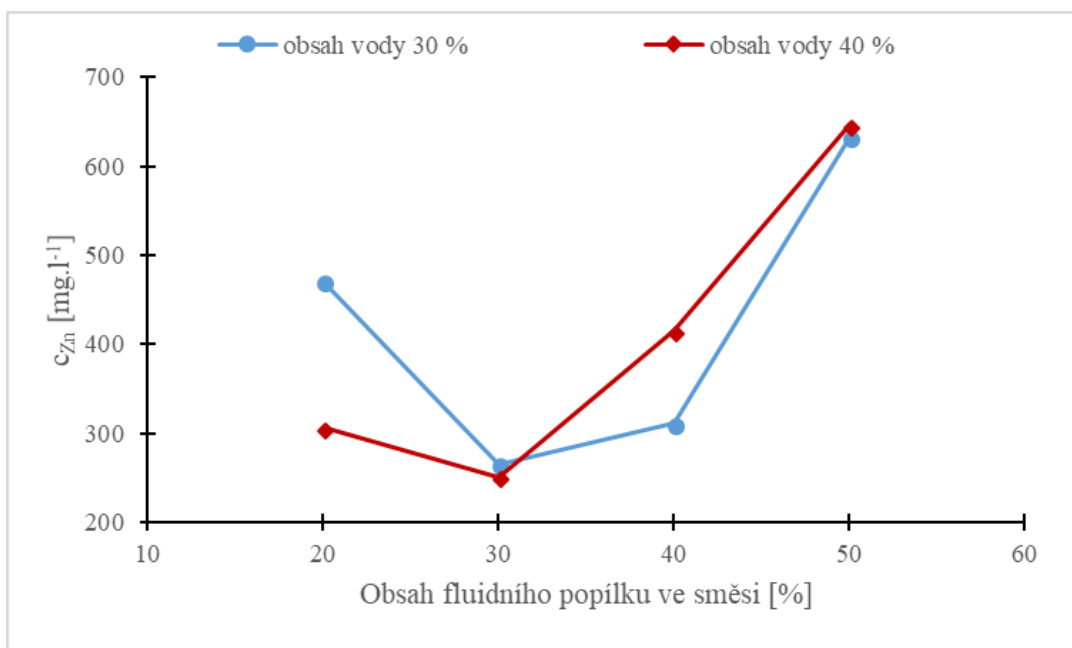
Pomocí statistické analýzy a sestavením Paretových diagramů bylo zjištěno, že statisticky významný vliv na koncentraci rozpuštěných látek měl obsah popílku i vody (Obr. 4.9), které snižovaly koncentraci rozpuštěných látek ve vyluhu, což nevyklučuje pokles způsobený zřed'ovacím efektem.



Obr. 4.11: Závislost koncentrace rozpuštěných látek na obsahu popílku ve směsi

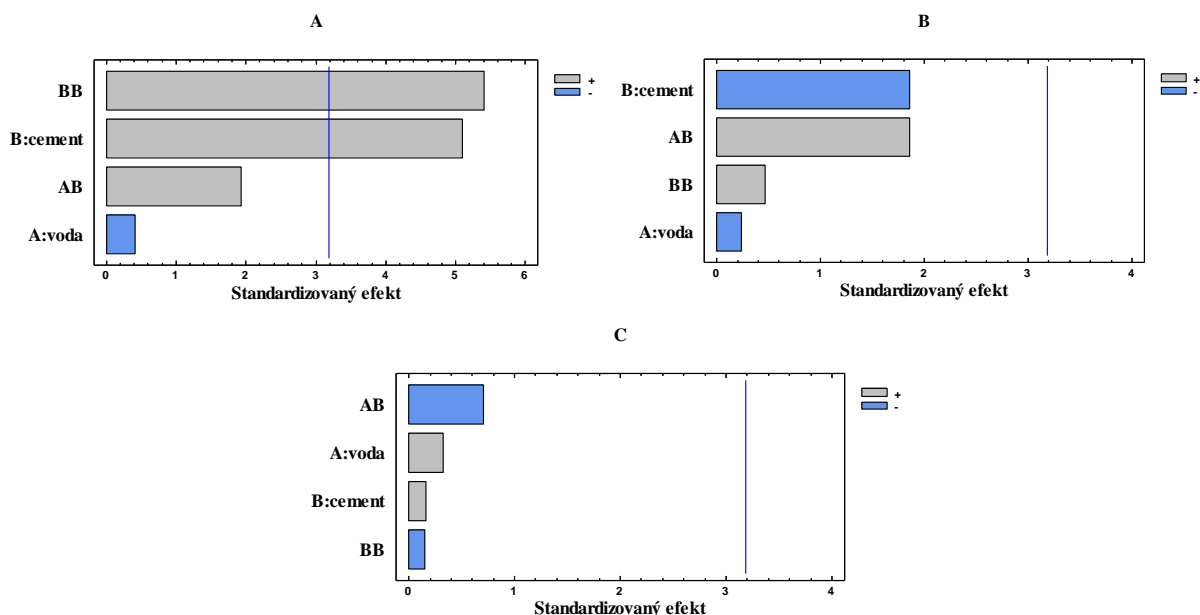
4.3.4 Stabilizace/solidifikace pomocí fluidního popílku

Celkem bylo připraveno 8 solidifikátů obsahujících fluidní popílek jako pojivo, přičemž obsah fluidního popílku se pohyboval v rozmezí od 12 do 35 hm.% a obsah odpadu byl v rozmezí od 30 do 56 hm.%. Součet těchto dvou složek byl doplněn množstvím vody do 100 hm.%. Nejnižší koncentrace zinku ve výluhu byla 251 mg.l^{-1} u směsi P3-40-30 (obsah pojiva 30 hm.%), přičemž u ostatních směsí byla koncentrace zinku vyšší s maximem 646 mg.l^{-1} . Ve srovnání s nejlepšími hodnotami získanými u cementových solidifikátů, byla koncentrace zinku ve výluhu u nejlepšího solidifikátu s fluidním popílkem přibližně 5x vyšší. Při stabilizaci fluidním popílkem tedy nebyly splněny limitní hodnoty III. vyluhovací třídy. Jiná studie přitom uvádí úspěšnou stabilizaci odpadu s obsahem zinku při použití 40 hm.% fluidního popílku, avšak u odpadu s řádově menším množstvím zinku než měl testovaný odpad ze žárového zinkování [62]. Z Obr. 4.12 je patrné, že odpad solidifikovaný pomocí fluidního popílku prokazoval podobné chování jako cementové solidifikáty. Rozdílný byl však potřebný obsah vody, který byl výrazně vyšší u fluidního popílku, což je přisuzováno přítomnosti bezvodého síranu vápenatého, jakožto produktu oxidování, který se při hydrataci mění na dihydrát, čímž část přidané záměsové vody spotřebovává [61].



Obr. 4.12: Závislost koncentrace zinku na obsahu fluidního popílku ve směsi

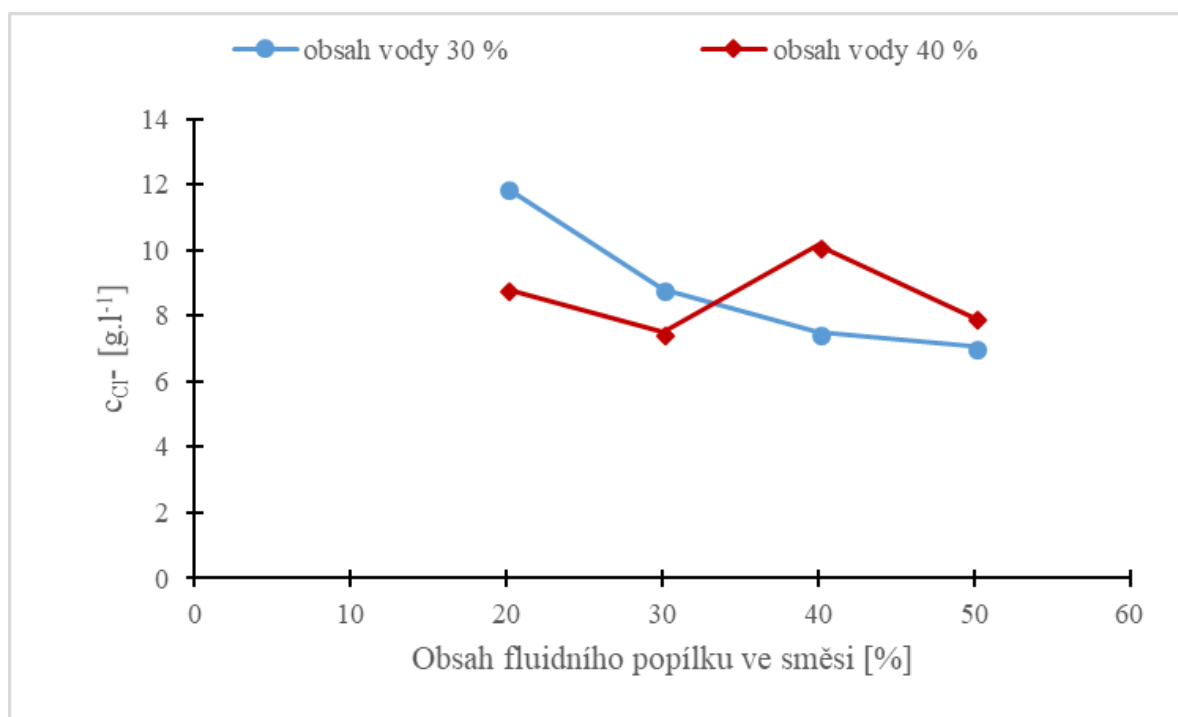
Analýza pomocí Paretových diagramů prokázala statisticky významný efekt u obsahu fluidního popílku a kvadratické interakce (BB). Oba efekty měly zvyšující vliv na výslednou koncentraci zinku ve výluhu, tzn., že v tomto případě pravděpodobně převažoval vliv tvorby a rozpouštění sraženin nad zředňovacím efektem. Naopak pro obsah vody tento jev nebyl zjištěn, což je znázorněno na **Obr. 4.13**.



Obr. 4.13: Paretovy diagramy pro koncentraci zinku (a), chloridů (b) a rozpuštěných látek (c) ve výluhu v závislosti na obsahu vody (A) a fluidního popílku (B)

Dalším sledovaným parametrem ve vyluzích solidifikátů byla koncentrace chloridů (**Obr. 4.14**). Nejnižší koncentrace byla stanovena u směsi P3-30-50, a to $7,1 \text{ g.l}^{-1}$, což byla zároveň jedna z nejnižších koncentrací z použitých hydraulických pojiv. Avšak je nutno podotknout, že v této směsi byl relativně nízký obsah odpadu (35 hm.%). Navíc u solidifikátů z fluidního popílku se zvyšujícím se obsahem pojiva ve směsi docházelo k poklesu koncentrace chloridů ve vyluhu (s výjimkou 40 hm.% přídavku pojiva a 40 hm.% obsahu vody v solidifikátu), což může být přisuzováno zřed'ovacím efektu. Stanovené koncentrace nesplnily limit pro III. vyluhovací třídu.

Pomocí statistické analýzy a sestrojením Paretových diagramů bylo zjištěno, že nedocházelo k významnému ovlivnění koncentrace chloridů ve vyluhu obsahem fluidního popílku anebo vody, což je znázorněno na **Obr. 4.13**.

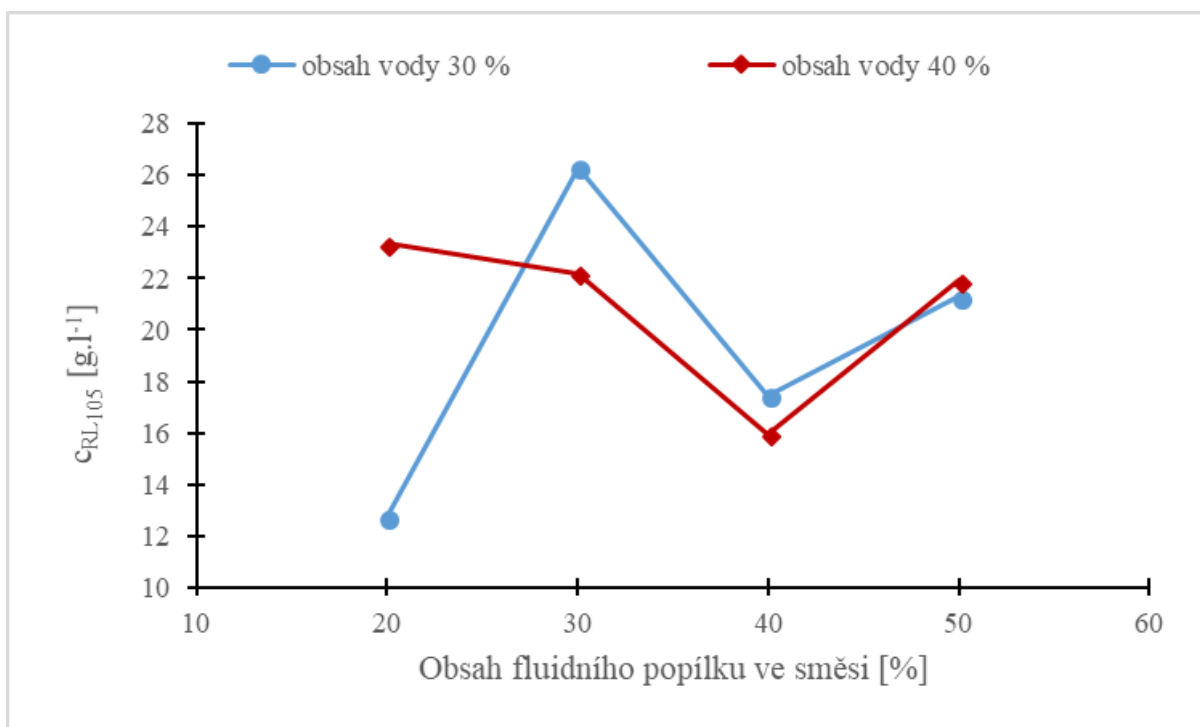


Obr. 4.14: Závislost koncentrace chloridů na obsahu fluidního popílku ve směsi

Pro solidifikáty obsahující fluidní popílek byla nejnižší koncentrace rozpuštěných látek $12,7 \text{ g.l}^{-1}$, přičemž stanovené koncentrace byly v rozmezí od $12,7$ do $26,3 \text{ g.l}^{-1}$. Oproti koncentraci rozpuštěných látek ve vyluhu neupraveného odpadu byla hodnota nižší přibližně 2 až 3krát. Ze všech použitých pojiv se hodnota rozpuštěných látek nejvíce snížila použitím fluidního popílku při obsahu 56 hm.% odpadu ve směsi. Ostatní hydraulická pojiva nevykazovala tak výrazné snížení koncentrace rozpuštěných látek ve vyluzích solidifikátů, což bylo s největší pravděpodobností způsobeno množstvím odpadu ve směsi. A ani

v tomto případě však nebyl splněn limit III. vyluhovací třídy. Závislost koncentrace rozpuštěných látek na obsahu fluidního popílku ve směsi je znázorněna na **Obr. 4.15**.

Ze statistické analýzy vyplývá, že obsah fluidního popílku ani obsah vody v solidifikační směsi neměly významný vliv na koncentraci rozpuštěných látek, což je znázorněno na **Obr. 4.13**.

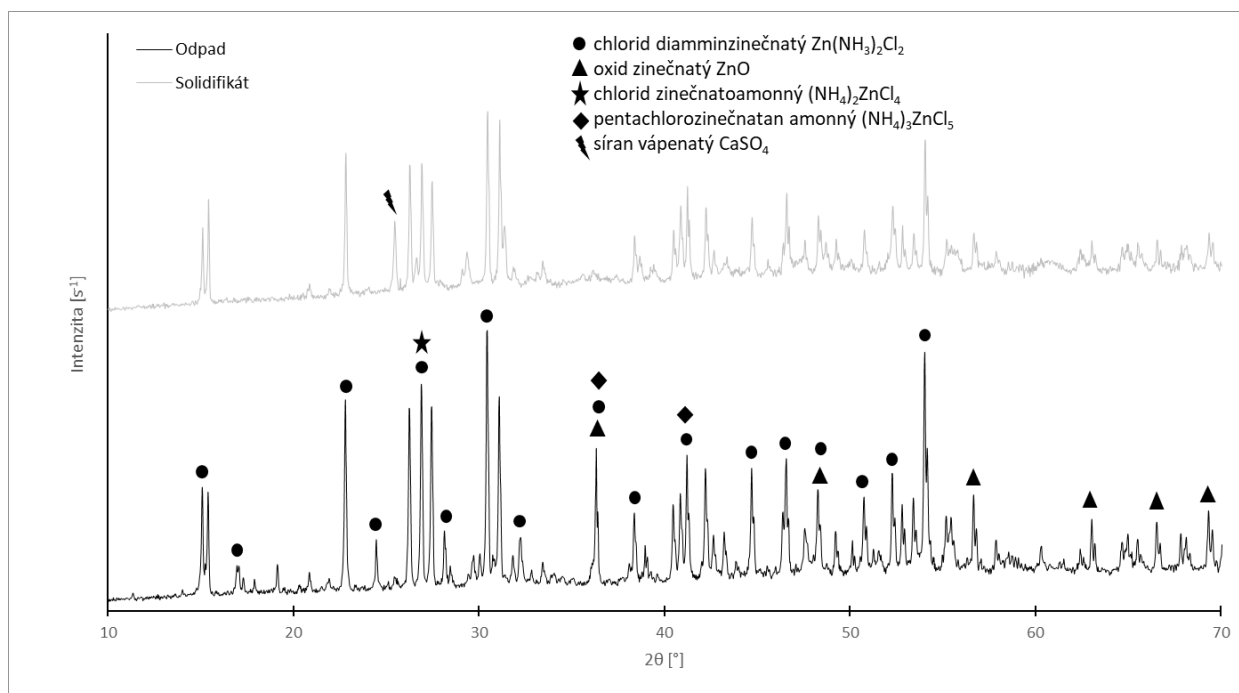


Obr. 4.15: Závislost koncentrace rozpuštěných látek na obsahu fluidního popílku ve směsi

4.3.5 Rentgenová difrakční analýza odpadu solidifikovaného fluidním popílkem

Nejlepší solidifikační směs (P3-40-30) připravená z fluidního popílku, odpadu a vody byla podrobena analýze pomocí difrakčního rentgenu. Bylo zjištěno, že strukturální složení tohoto vzorku se příliš nelišilo od složení neupraveného odpadu i nejlepšího cementového solidifikátu, což je znázorněno na **Obr. 4.16**. V solidifikátu byla opět stanovena přítomnost chloridu diamminzinečnatého. Lze předpokládat, že tato sloučenina měla nejvyšší vliv na výslednou koncentraci chloridů a zinku ve výluhu. Nicméně, intenzita signálů jednotlivých píků byla nižší než u rentgenového difraktogramu cementového solidifikátu i odpadu, což zdůrazňuje fakt, že koncentrace chloridů i rozpuštěných látek ve výluhu byla o něco nižší než v případě cementových solidifikátů. Pro oba dva solidifikáty bylo

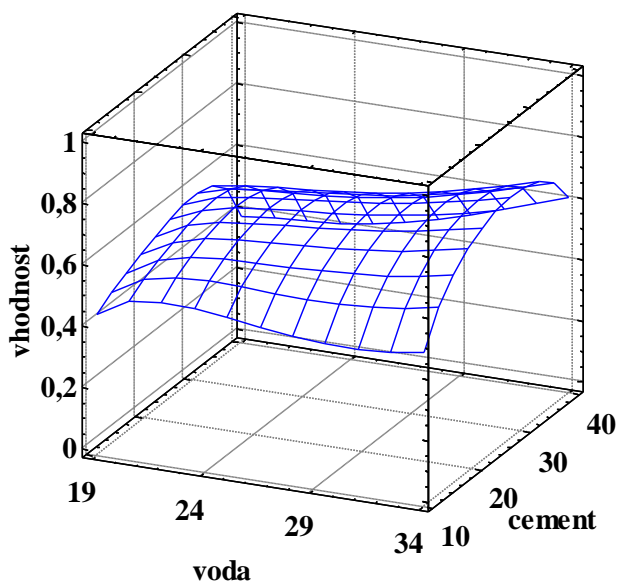
stanoveno, že po procesu vyluhování již nebyly přítomny píky znázorňující sloučeniny oxidu zinečnatého ZnO a pentachlorozinečnanu amonného $(\text{NH}_4)_3\text{ZnCl}_5$. Oproti ostatním vzorkům byla navíc u solidifikátu připraveného z fluidního popílku stanovena sloučenina síranu vápenatého CaSO_4 , která vzniká při fluidním spalování uhlí jako produkt odsiřování.



Obr. 4.16: Srovnání rentgenového difraktogramu odpadu a solidifikátu připraveného z fluidního popílku

4.4 Statistické vyhodnocení stabilizace a solidifikace

Pro vyhodnocení stabilizace/solidifikace pomocí hydraulických pojiv byla použita statistická metoda faktorového plánu za účelem zjištění optimálního složení směsi. Pro tento postup byly vybrány solidifikáty s cementovým a fluidním pojivem. Ze získaných experimentálních dat a pomocí metody plochy odezvy (RS) bylo zjištěno, že optimální poměr, který má nejvyšší hodnotu funkce vhodnosti „desirability“ a nejvíce se přiblížil daným kritériím, byl u solidifikační směsi P1-34-29 (tedy s obsahem 29 hm.% cementu a 47 hm.% odpadu), což je znázorněno na **Obr. 4.17**. Použitím statistické metody vícenásobné optimalizace závislých proměnných bylo zjištěno, že tato směs by měla splňovat následující kritéria: koncentrace zinku 110 mg.l^{-1} , koncentrace chloridů $8,9 \text{ g.l}^{-1}$ a koncentrace rozpuštěných látek 27 g.l^{-1} .



Optimální faktory:

Cement: 29 hm. %

Voda: 34 hm. %

Celková vhodnost: 0,73

Teoretické hodnoty parametrů:

RL₁₀₅: 27,2 g.l⁻¹

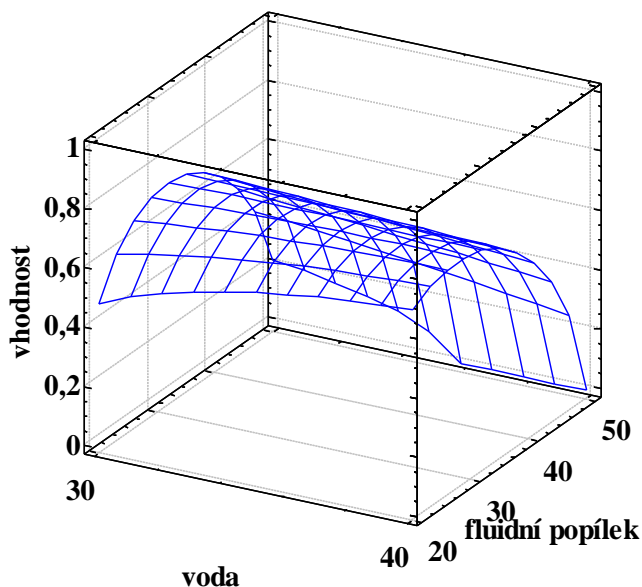
c_{Cl⁻}: 8,9 g.l⁻¹

c_{Zn}: 110 mg.l⁻¹

Retence zinku: 99,1 %

Obr. 4.17: Plocha odezvy (RS) na obsah pojiva a vody u cementových solidifikátů

U vzorků odpadu solidifikovaného fluidním popílkem bylo pomocí stejné statistické metody zjištěno, že optimální složení měla solidifikační směs P3-39-28, což je znázorněno na **Obr. 4.18**. Tato směs měla nejvyšší hodnotu funkce vhodnosti „desirability“ stanovenou na 0,73, což byla stejná hodnota jako u optimalizované cementové solidifikační směsi. Pomocí metody plochy odezvy (RS) a optimalizace bylo zjištěno, že by měla splňovat následující parametry ve vodném výluhu: koncentrace zinku 251 mg.l⁻¹, koncentrace chloridů 8,6 g.l⁻¹ a koncentrace rozpuštěných látek 21,5 g.l⁻¹.



Optimální faktory:

Fluidní popílek: 28 hm. %

Voda: 39 hm. %

Celková vhodnost: 0,73

Teoretické hodnoty parametrů:

RL₁₀₅: 21,5 g.l⁻¹

c_{Cl⁻}: 8,6 g.l⁻¹

c_{Zn}: 251 mg.l⁻¹

Retence zinku: 97,8 %

Obr. 4.18: Plocha odezvy (RS) na obsah pojiva a vody u odpadu solidifikovaného fluidním popílkem

Statistická analýza byla použita pouze u solidifikátů připravených z cementového pojiva a fluidního popílku. U solidifikačních vzorků obsahujících popílek nebyla prováděna statistická analýza metodou faktorového plánu (DOE) z důvodu nedostatečného ztuhnutí solidifikačních směsí.

4.5 Solidifikovaný odpad s ochranným nátěrem

Na základě výsledků získaných metodou faktorového plánu experimentu byly připraveny solidifikační směsi s pojivem cement, respektive fluidní popílek o složení odpovídajícím optimálním poměrům. Z každé směsi bylo připraveno 12 zkušebních těles. Od každé směsi byly ponechány tři tělesa bez povrchové úpravy a další tři tělesa byla ošetřena dvojnásobným nátěrem pomocí silikonové pryskyřice (LUKOFB), další tři byla pro srovnání ošetřena akrylátovou nátěrovou hmotou a u zbývajících tří těles byla vytvořena ochranná vrstva kombinovaná skládající se z jedné vrstvy akrylátové a silikonové.

Výsledky vyluhovacích testů neošetřených těles i těles s ochrannými bariérami jsou uvedeny v **Tab.8**. Bylo zjištěno, že hodnoty vyluhovatelnosti neošetřených těles neodpovídaly hodnotám vypočteným statistickou metodou faktorového plánu v **kap. 4.3**. Například předpokládaná koncentrace zinku ve výluhu měla být 251 mg.l^{-1} u směsi P3-39-28, ale ve skutečnosti bylo naměřeno 465 mg.l^{-1} . U cementového optimálního poměru byla tato hodnota dokonce 10x vyšší, což mohlo být způsobeno nedostatečnou homogenitou vzorku odpadu, případně odlišnými podmínkami v průběhu tuhnutí a tvrdnutí těles (teplota, relativní vlhkost vzduchu). Dalším možným vysvětlením by mohlo být, že průběh skutečné závislosti vyluhovatelnosti na obsahu pojiva a vody neodpovídá matematické funkci použité při statistickém vyhodnocení metody faktorového plánu, a tudíž daná metoda není schopná dostatečně přesně předpovídat výsledky pro hodnoty nezávislé proměnných, které se nevyskytovaly v původních vstupních datech.

U těles ošetřených ochrannými nátěry nebyla prokázána dostatečná schopnost makroenkapsulace. Lze konstatovat, že po aplikaci nátěrů bylo dosaženo výrazného poklesu koncentrace zinku ve výluzích solidifikátů připravených z obou použitých pojiv, ale opět se nepodařilo splnit limit III. třídy vyluhovatelnosti. Koncentrace chloridů a rozpuštěných látek se snížila pouze mírně anebo dokonce vůbec. Nejlépe ze všech použitých ošetření se jevila akrylátová nátěrová hmota, která u obou optimálních solidifikačních směsí nejvýrazněji snížila koncentraci chloridů a rozpuštěných látek ve výluhu a rovněž koncentraci zinku. Naproti tomu u nátěru silikonovou pryskyřicí bylo dokonce dosaženo zvýšení sledované koncentrace chloridů i rozpuštěných látek. Tento jev

byl zaznamenán v případě natržení sekundární bariéry – silikonového filmu na povrchu zvolené matrice. Větší schopnost zadržení zinku pomocí nátěru silikonové pryskyřice byla prokázána u solidifikátu z cementového pojiva, což mohlo být způsobeno povrchem bez nečistot. Naopak u solidifikátu z fluidního popílku se na povrchu objevovaly krystaly solí, které mohly narušit přilnavost silikonové pryskyřice k povrchu. Z dosažených výsledků je patrné, že ani jeden ze sledovaných parametrů nesplnil limity III. vyluhovací třídy. Shrnutí stanovených parametrů je znázorněno v **Tab. 4.5**.

Tab. 4.5 Stanovené parametry u optimálních směsí ošetřených nátěry

Vzorek	pH [1]	γ [S.m ⁻¹]	RL ₁₀₅ [g.l ⁻¹]	c _{Zn} [g.l ⁻¹]	c _{Cl⁻} [g.l ⁻¹]
P1-34-29	9,0	4,77	23,2	1,02	17,6
LFB ^a	8,8	4,37	25,3	0,273	14,8
AKR – LFB ^c	8,8	3,98	21,6	0,176	18,4
AKR ^b	8,7	3,88	22,0	0,102	13,3
P3-39-28	8,0	6,27	36,0	0,465	20,6
LFB	8,0	6,40	36,5	0,170	20,9
AKR – LFB	8,0	5,86	31,0	0,178	19,8
AKR	8,0	5,85	31,9	0,100	19,2

^a LFB – LUKOFOB ELX – silikonová pryskyřice

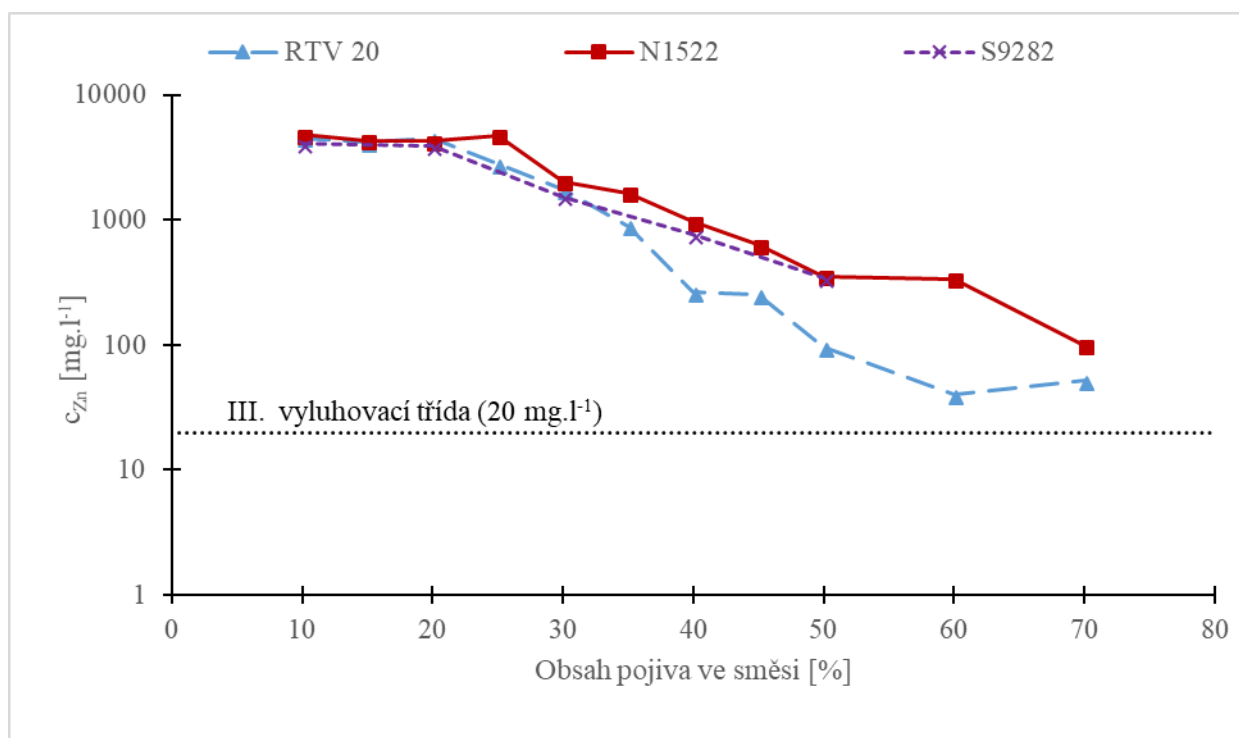
^b AKR – Akrylátová nátěrová hmota ETERNAL

^c AKR – LFB – kombinace nátěrů

4.6 Solidifikace pomocí kondenzačních silikonových polymerů

Celkem bylo připraveno 23 směsí odpadu solidifikovaného pomocí kondenzačních silikonových polymerů (RTV 20, N1522, S9282), přičemž obsah pojiva ve směsi se pohyboval od 10 do 70 hm.%. Z dosažených výsledků je patrné (Příloha B, Tab. 1-3), že nejnižší koncentrace zinku ve výluhu byla stanovena u směsi obsahující 60 hm.% pojiva RTV 20, a to 40 mg.l⁻¹. Nejvyšší koncentrace pak byla stanovena u solidifikátu obsahujícího 10 hm.% pojiva N1522, a to 4847 mg.l⁻¹. Obecně, u solidifikátů připravených pomocí polymeru N1522 byly ve výluhu naměřeny vyšší koncentrace zinku i ostatních sledovaných polutantů než u solidifikátů s pojivem RTV 20. Ve srovnání s cementovými solidifikáty bylo pomocí polymeru N1522 dosaženo nižší koncentrace zinku ve výluhu, ale podíl odpadu v této solidifikační směsi byl přibližně 2x menší než u cementových solidifikátů. Jak je patrné z **Obr. 4.19**, k postupnému poklesu koncentrace zinku docházelo od přídatku 25 hm.% silikonového polymeru do směsi, což mohlo být

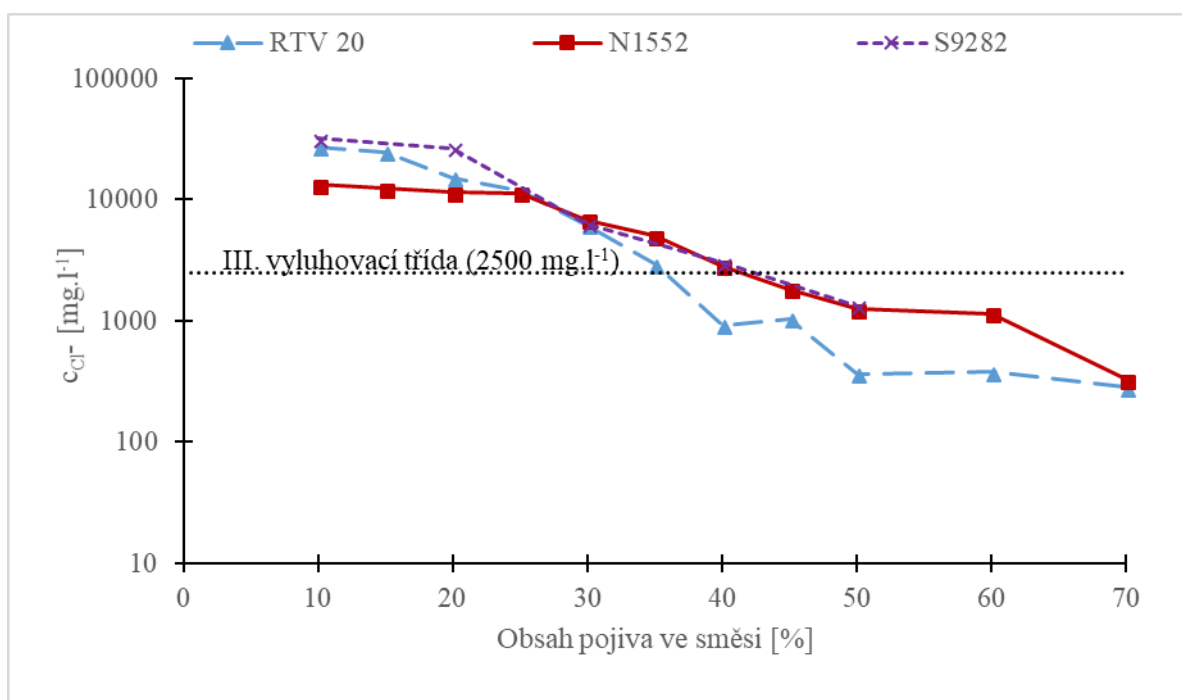
způsobeno tvorbou monolitického tělesa. Pokles koncentrace zinku ve výluhu byl způsoben několika faktory, z nichž nejvýznamnější byly zředovací efekt, pokles porosity a zvětšující se tloušťka enkapsulačního obalu částic. Solidifikáty obsahující RTV 20 navíc prokazovaly vyšší účinnost stabilizace/solidifikace se zvyšujícím se obsahem silikonového pojiva v solidifikační směsi. Nicméně, navzdory výraznému snížení koncentrace zinku ve výluzích solidifikátů se nepodařilo splnit limitní hodnotu pro III. vyluhovací třídu, která je stanovena na 20 mg.l^{-1} . Proto lze považovat použití kondenzačních silikonových polymerů pro tento typ odpadu za účinné, ale nedostatečné z hlediska limitních hodnot pro ukládání na skládku odpadů.



Obr. 4.19: Závislost koncentrace zinku (logaritmické měřítko) ve výluhu na obsahu kondenzačních silikonových polymerů ve směsi

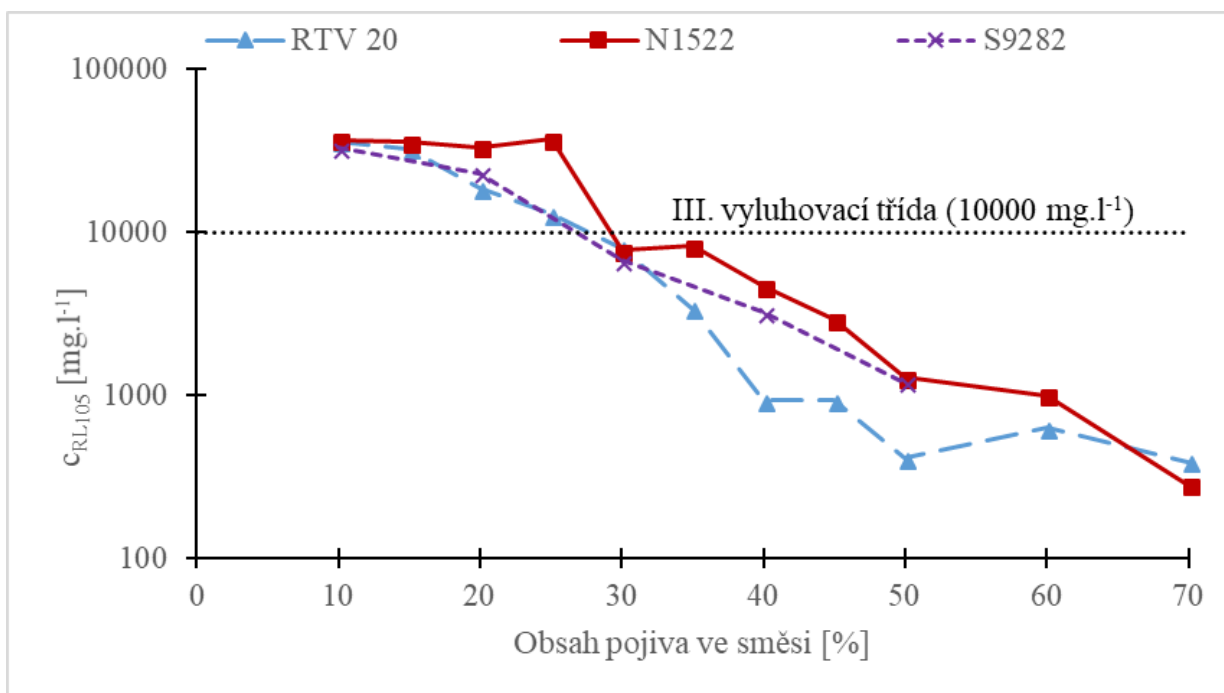
Na **Obr. 4.20** je znázorněna závislost koncentrace chloridů ve výluhu na obsahu pojiva ve směsi. Koncentrace chloridů ve výluzích jednotlivých těles solidifikovaného odpadu se pohybovaly v rozmezí od $0,283$ do $32,1 \text{ g.l}^{-1}$. Bylo zjištěno, že koncentrace chloridů klesala výrazně s rostoucím obsahem silikonového polymeru ve směsi, obdobně jako koncentrace zinku. Nejnižší koncentrace byla stanovena u dvou směsí s obsahem 70 hm.% silikonového pojiva. Vzorok odpadu solidifikovaného pomocí silikonového polymeru N1522 vykazovaly lepší imobilizaci chloridů při nízkém obsahu pojiva než zbývající dva testované silikony. Avšak při vyšším obsahu pojiva ve směsi se zvýšila efektivita

S/S u pojiva RTV 20. Solidifikáty s pojivem S9282 neprokázaly vyšší účinnost než silikonový polymer N1522. Tělesa solidifikovaného odpadu s obsahem silikonového polymeru více než 40 hm.% splnila limit III. vyluhovací třídy pro koncentraci chloridů ve výluhu. Tato studie potvrdila, že testované silikonové polymery jsou schopny enkapsulovat odpady s vysokým obsahem solí, což bylo prokázáno i studií Miller a kol. [89], kteří pomocí silikonové pěny solidifikovali odpad s vysokým obsahem dusičnanů.



Obr. 4.20: Závislost koncentrace chloridů (logaritmické měřítko) ve výluhu na obsahu kondenzačních silikonových polymerů ve směsi

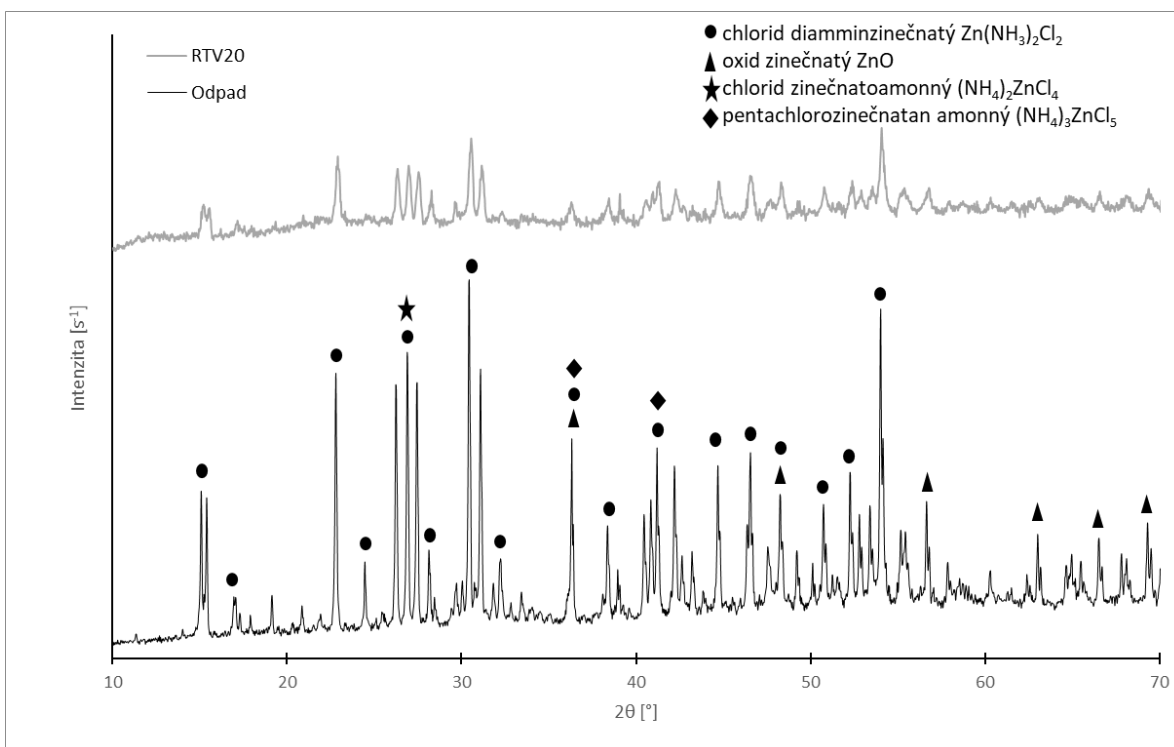
Koncentrace rozpuštěných látek splňovala limity III. vyluhovací třídy od 30 hm.% přídavku pojiva u všech testovaných silikonových polymerů, jak je znázorněno na **Obr. 4.21**. Nejnižší stanovená koncentrace činila 280 mg.l^{-1} u tělesa obsahujícího 70 hm.% silikonového pojiva N1522, přičemž rozsah naměřených hodnot se pohyboval v rozmezí od 280 mg.l^{-1} do $32,9 \text{ g.l}^{-1}$. Takto výrazný pokles koncentrace rozpuštěných látek ve výluhu lze odůvodnit vznikem monolitického tělesa, tudíž částice odpadu byly dokonale enkapsulovány silikonovým polymerem. U pojiva RTV 20 jsou patrné o něco lepší výsledky než u zbývajících testovaných pojiv.



Obr. 4.21: Závislost koncentrace rozpuštěných látek (logaritmické měřítko) na obsahu kondenzačních silikonových polymerů ve směsi

4.6.1 Rentgenová difrakční analýza silikonových solidifikátů

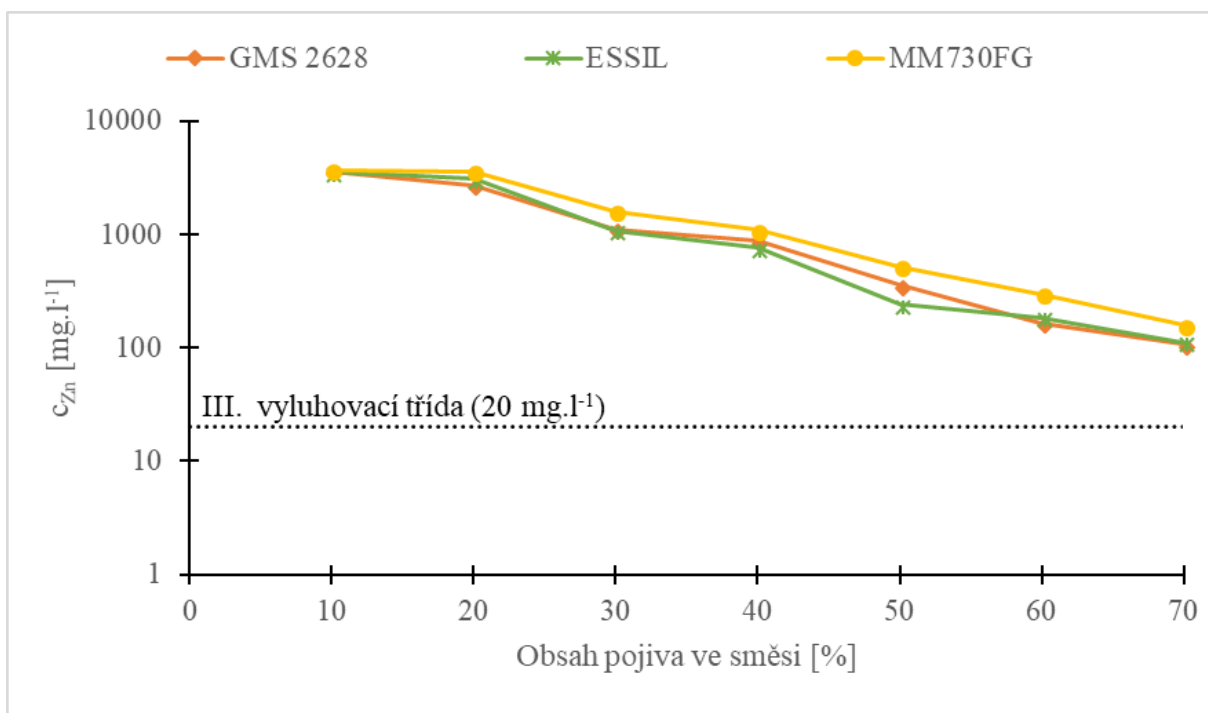
Pro difrakční rentgenovou analýzu byl vybrán solidifikát obsahující pojivo RTV 20 (poměr pojivo:odpad 50:50) z důvodu nejlepších výsledků ve srovnání s ostatními pojivy na bázi kondenzačních silikonových polymerů. Bylo zjištěno, že rentgenový difraktogram byl velmi podobný jako v případě neupraveného odpadu (viz **Obr. 4.22**). Výsledky potvrdily, že nedošlo ke vzniku nových ani zániku původních krystalických fází, což je v souladu s předpokládaným mechanismem enkapsulace částic odpadu silikonovým polymerem, který je amorfní, a tedy se v rentgenovém difraktogramu nezobrazí.



Obr. 4.22: Srovnání rentgenového difraktogramu odpadu a solidifikátu obsahující pojivo RTV 20

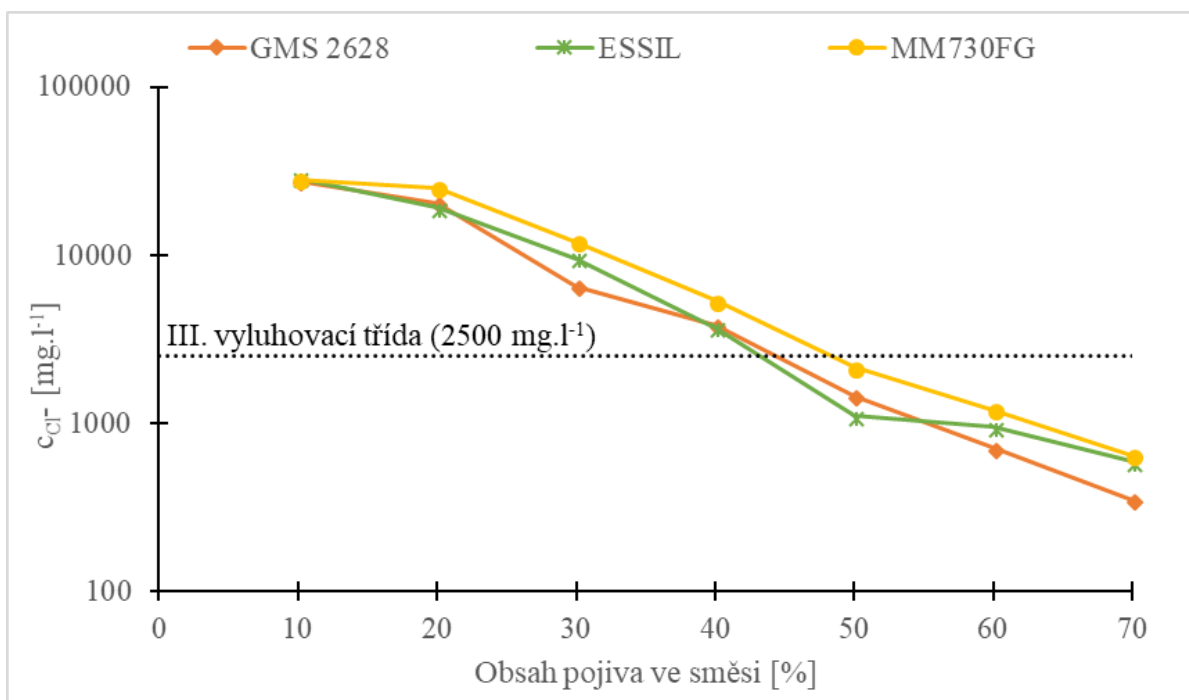
4.7 Solidifikace pomocí adičních silikonových polymerů

Bylo připraveno 21 vzorků s různým obsahem adičních silikonových polymerů (GMS 2628, ESSIL, MM730FG) v solidifikační směsi (Příloha C, Tab.1). Obsah pojiva se pohyboval v rozmezí od 10 do 70 hm. %. Výsledky vyluhovatelnosti zinku jsou znázorněny na **Obr. 4.23**. Nejnižší koncentrace zinku byla stanovena u solidifikátů s nejvyššími obsahy silikonových polymerů ve směsi, tj. 70 hm. %. Naměřené hodnoty koncentrace zinku se pohybovaly v rozmezí od 107 do 3703 mg.l⁻¹, přičemž nejnižší hodnoty byly naměřené v solidifikátech, které obsahovaly adiční silikonové polymery ESSIL a GMS 2628. Ani v tomto případě však nebyla splněna limitní hodnota III. třídy vyluhovatelnosti. Oproti solidifikátům připraveným z kondenzačních silikonových polymerů se efekt enkapsulace začal projevovat již od nižších obsahů silikonových polymerů ve směsi.



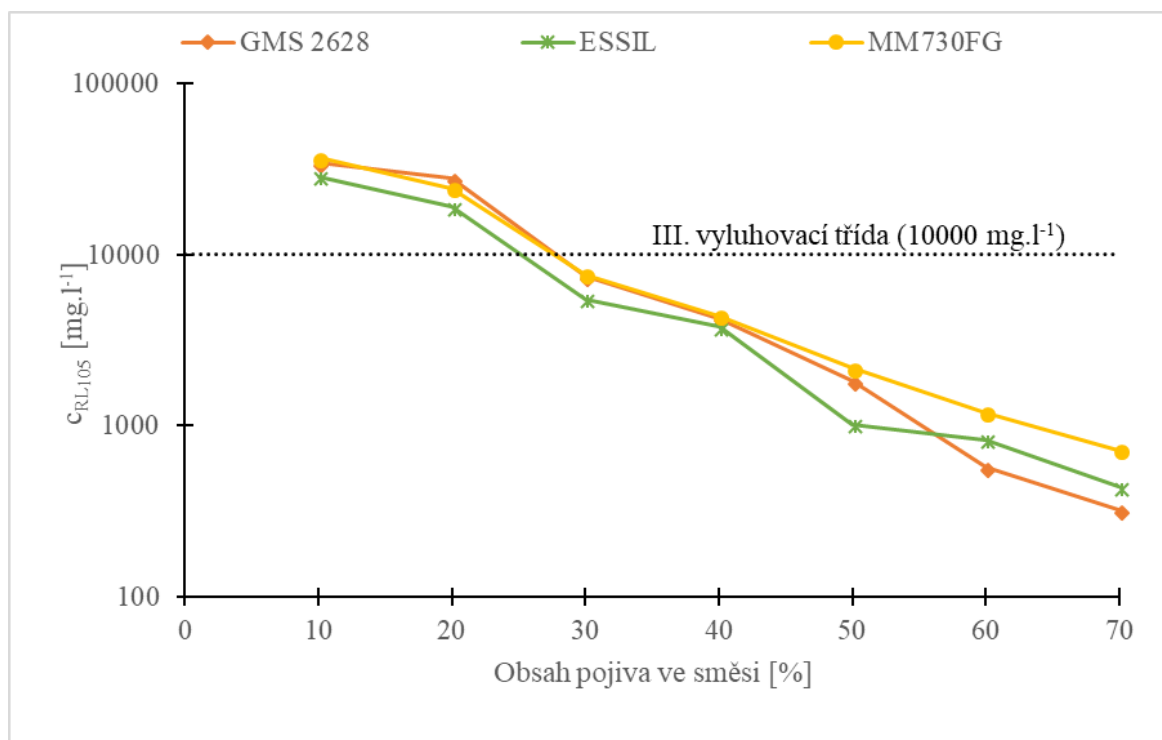
Obr. 4.23: Závislost koncentrace zinku (logaritmické měřítko) ve výluhu na obsahu adičních silikonových polymerů ve směsi

Na **Obr. 4.24** jsou graficky znázorněny koncentrace chloridů ve výluhu, které se pohybovaly v rozmezí od 352 mg.l^{-1} do $28,7 \text{ g.l}^{-1}$. Bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem pojiva ve směsi se koncentrace chloridů ve výluhu snižovala. V případě 70 hm. % obsahu pojiva byla koncentrace chloridů nejnižší pro všechny typy adičních polymerů, přičemž nejlepších výsledků bylo dosaženo u solidifikátu, který obsahoval adiční silikonový polymer GMS 2628. Porovnáním výsledných hodnot s limitními hodnotami pro III. vyluhovací třídu bylo zjištěno, že 9 solidifikátů (příloha C, tab. 1) splnilo limit (2500 mg.l^{-1}).



Obr. 4.24: Závislost koncentrace chloridů (logaritmické měřítko) ve výluhu na obsahu adičních silikonových polymerů ve směsi

Jak je znázorněno na **Obr. 4.25**, koncentrace rozpuštěných látek ve výluhu se pohybovala v rozmezí od 320 mg.l^{-1} do $37,0 \text{ g.l}^{-1}$. Nejnižší koncentrace rozpuštěných látek byla naměřena při obsahu 70 hm. % pojiva. Od obsahu 30 hm. % pojiva ve směsi splnily všechny solidifikáty limitní hodnotu pro III. vyluhovací třídu (10000 mg.l^{-1}). Nejnižší koncentrace bylo dosaženo u solidifikátu s přídatkem adičního polymeru GMS 2628.



Obr. 4.25: Závislost koncentrace rozpuštěných látek (logaritmické měřítko) ve výluhu na obsahu adičních silikonových polymerů ve směsi

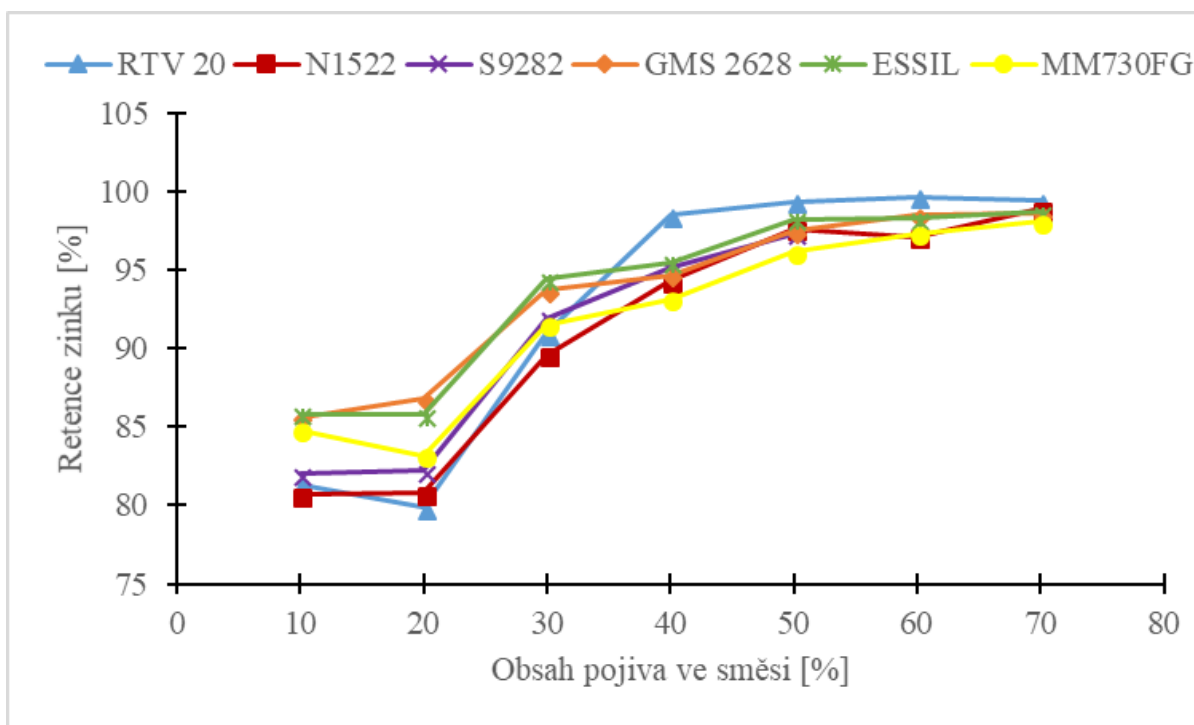
4.8 Retence polutantů v matrici

Účinnost stabilizace/solidifikace byla vyjádřena schopností zadržení neboli retencí polutantů ve zvolené matrici. Pro každou solidifikační směs byla vypočítána retence dle kap. (3.7). U hydraulických pojiv byla nejlepší hodnota retence zinku 99,7 % vypočítána u cementového solidifikátu s obsahem 64,2 hm.% odpadu. Ostatní hodnoty retence zinku byly 97,1 % pro nejlepší solidifikát připravený z popílku a 97,8 % pro solidifikát připravený z fluidního popílku. Vypočítané retence zinku pro hydraulická pojiva jsou shrnuty v **Tab. 4.6**.

Tab. 4.6 Stanovené hodnoty retence u solidifikátů připravených pomocí hydraulických pojiv

Vzorek	Retence zinku (%)	Vzorek	Retence zinku (%)	Vzorek	Retence zinku (%)
P1-19-10	98,68	P2-10-10	97,05	P3-30-20	96,57
P1-19-20	99,66	P2-10-20	96,50	P3-30-30	97,76
P1-19-30	98,86	P2-10-30	95,77	P3-30-40	96,99
P1-19-40	94,08	P2-10-40	94,79	P3-30-50	92,59
P1-24-10	94,11	P2-20-10	87,01	P3-40-20	97,43
P1-24-20	99,59	P2-20-20	87,71	P3-40-30	97,61
P1-24-30	99,39	P2-20-30	86,82	P3-40-40	95,32
P1-24-40	94,50	P2-20-40	91,37	P3-40-50	91,18
P1-29-10	95,94	P2-30-10	87,31		
P1-29-20	96,62	P2-30-20	89,77		
P1-29-30	96,55	P2-30-30	90,04		
P1-29-40	97,10	P2-30-40	92,54		
P1-34-10	96,56	P2-40-10	89,79		
P1-34-20	95,99	P2-40-20	90,47		
P1-34-30	98,51	P2-40-30	89,56		
P1-34-40	98,33	P2-40-40	88,54		

V případě solidifikátů připravených z adičních silikonových polymerů bylo zjištěno, že se hodnoty retence zinku pohybovaly v rozmezí od 79,9 do 98,9 %, přičemž nejvyšších hodnot bylo dosaženo při obsahu 30 hm.% odpadu. Nejvyšší účinnost byla stanovena pro solidifikát obsahující silikonové pojivo ESSIL. Dosažené výsledky byly srovnatelné se zjištěnými hodnotami pro solidifikáty připravené z kondenzačních polymerů, což je znázorněno na **Obr. 4.26**. Zároveň je patrné, že ze všech použitých silikonových polymerů, tělesa obsahující pojivo RTV 20 účinně enkapsulovaly odpad od obsahu 40 hm.% pojiva. Naopak obsah adičních polymerů efektivněji imobilizoval zinek při nižším obsahu pojiva ve směsi.

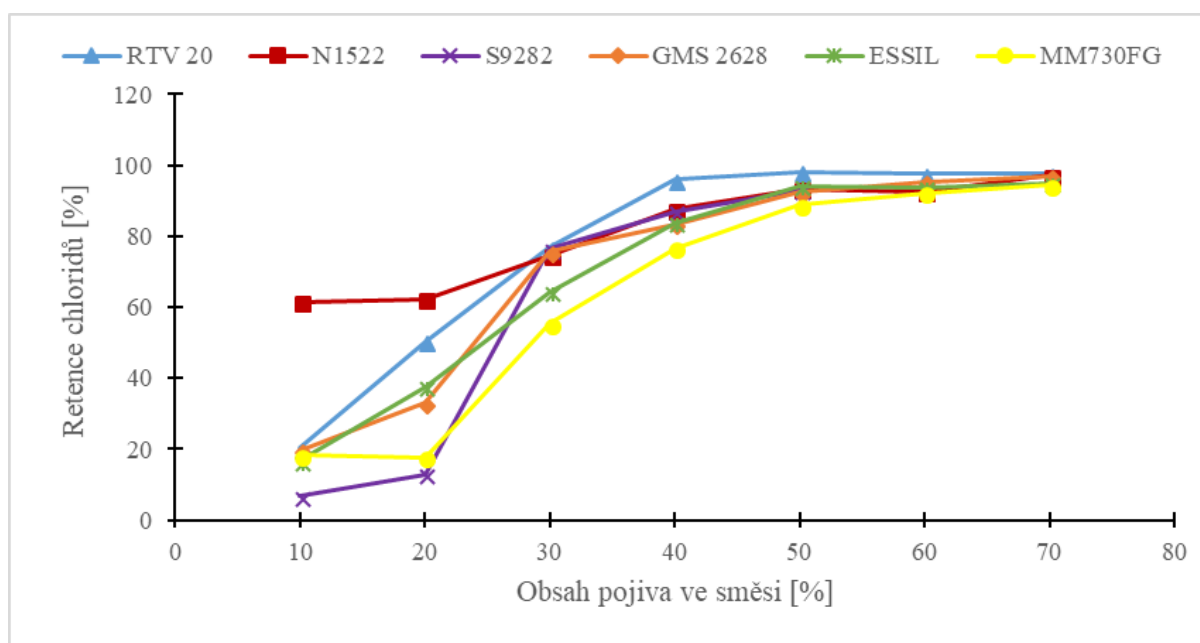


Obr. 4.26: Závislost retence zinku na obsahu pojiva ve směsi pro solidifikáty obsahující silikonové polymery

Bylo tedy zjištěno, že nejvyšší hodnoty retence zinku bylo dosaženo pro solidifikát s obsahem 40 hm.% odpadu solidifikovaného silikonovým pojivem RTV 20, a to 99,7 %. Solidifikáty, které obsahovaly silikonové pojivo N1522 prokazovaly obdobné hodnoty retence, nicméně u nejlepšího solidifikátu byla naměřená hodnota 98,9 %. Totéž platilo i pro hodnoty retencí vypočítané u solidifikátů s obsahem adičních silikonových polymerů, kde nejvyšší hodnota retence byla 98,7 % u solidifikátu s obsahem silikonového pojiva ESSIL. Výsledky retence zinku u pojiva RTV 20 byly srovnatelné se solidifikátem připraveným pomocí portlandského cementu, kde však obsah odpadu byl 1,6x vyšší (64,8 hm.%).

Přítomnost chloridů a jiných solí může zpomalit nebo i úplně zastavit proces tuhnutí cementových pojiv při solidifikaci odpadu, což by mohlo vést k nedokonalému ztuhnutí tělesa případně i jeho rozpadu. Cementace tedy není příliš vhodným postupem pro takové typy odpadů. Enkapsulace odpadů pomocí polymerních materiálů je založena na zcela jiném mechanismu fixace polutantů, a proto by podobnými problémy neměla být zatížena. Autoři Duirk a kol. uvádějí, že silikonové polymery mají schopnost enkapsulací částic odpadu imobilizovat chloridy a další ve vodě rozpustné látky [146]. Tento předpoklad se částečně potvrdil i v této disertační práci, jak je patrné na **Obr. 4.27**, kde jsou zobrazeny výsledky retence chloridů v závislosti na obsahu silikonových pojiv ve směsích.

U všech testovaných silikonových pojiv je zřetelný trend nárůstu retence chloridů s rostoucím obsahem pojiva, nicméně mezi jednotlivými pojivy byly zaznamenány rozdíly v schopnosti imobilizovat chloridy. Při nižším obsahu pojiva ve směsi vykazovaly nejlepší schopnost retence ve srovnání s ostatními silikonovými pojivy solidifikáty s obsahem pojiva N1522. Nejvyšší hodnota retence však byla vypočítána pro solidifikát obsahující 50 hm.% pojiva RTV 20, a to 98,1 %. Rozsah hodnot retence se pohyboval v rozmezí od 6,6 % do 97,5 %. Všechny použité typy silikonových polymerů účinně enkapsulovaly z hlediska retence chloridů od 50 hm.% pojiva, kdy hodnoty retence byly vyšší než 80 % a zároveň tyto solidifikáty splňovaly limity III. vyluhovací třídy. Dále bylo pozorováno, že účinnost stabilizace/solidifikace se zvyšovala s rostoucím obsahem silikonových polymerů v matrici. Odlišné chování vykazovalo pojivo N1522, které už při nízkém obsahu pojiva ve směsi způsobovalo retenci 60 %.



Obr. 4.27: Závislost retence chloridů na obsahu pojiva ve směsi pro solidifikáty obsahující silikonové polymery

Solidifikáty připravené z hydraulických pojiv prokázaly nižší schopnost imobilizace chloridů než silikonové solidifikáty. Stanovené hodnoty retence chloridů byly v rozmezí od 26,3 % do 65,8 %. Nejlepší hodnoty retence chloridů byly vypočítány pro solidifikáty s nejmenším obsahem cementu a popílku. Solidifikáty obsahující fluidní popílek měly nejvyšší retenci chloridů 53,3 %. Vypočítané hodnoty retence chloridů jsou shrnuty v **Tab. 4.7**. Oproti solidifikátům připravených ze silikonových polymerů hodnoty retence chloridů byly nižší, což mohlo být způsobeno větší pórovitostí materiálu a zvýšenou

vyluhovatelností polutantů. Zároveň na většině solidifikátů z hydraulických pojiv byly pozorovány krystalky solí, které mohly narušit povrch matrice a tím způsobit zvýšenou vyluhovatelnost polutantů. Solidifikáty připravené ze silikonových polymerů enkapsulovaly celý odpad a tvorbou monolitu se zvýšila hodnota retence nad 60 hm.% pro většinu solidifikátů.

Tab. 4.7 Vypočítané hodnoty retence chloridů pro solidifikáty připravené z hydraulických pojiv

Vzorek	Retence chloridů (%)	Vzorek	Retence chloridů (%)	Vzorek	Retence chloridů (%)
P1-19-10	50,93	P2-10-10	65,81	P3-30-20	44,36
P1-19-20	50,14	P2-10-20	63,14	P3-30-30	52,90
P1-19-30	53,19	P2-10-30	63,37	P3-30-40	53,29
P1-19-40	60,59	P2-10-40	40,17	P3-30-50	47,25
P1-24-10	62,89	P2-20-10	59,93	P3-40-20	51,92
P1-24-20	52,55	P2-20-20	58,53	P3-40-30	53,29
P1-24-30	56,62	P2-20-30	64,97	P3-40-40	26,28
P1-24-40	56,98	P2-20-40	42,30	P3-40-50	30,76
P1-29-10	55,94	P2-30-10	56,04		
P1-29-20	54,53	P2-30-20	52,61		
P1-29-30	53,57	P2-30-30	57,61		
P1-29-40	50,56	P2-30-40	36,81		
P1-34-10	57,26	P2-40-10	46,58		
P1-34-20	54,11	P2-40-20	44,71		
P1-34-30	55,04	P2-40-30	53,29		
P1-34-40	47,55	P2-40-40	48,71		

Ačkoliv limit III. třídy vyluhovatelnosti pro koncentraci rozpuštěných látek je nejbenevolentnější (10000 mg.l⁻¹), většina připravených solidifikátů z hydraulických pojiv nespĺnila tento limit, a navíc vypočítané hodnoty retencí byly u většiny vzorků velmi nízké anebo záporné, což znamenalo, že docházelo k vyluhování z matrice odpadu. Solidifikáty obsahující portlandský cement pouze

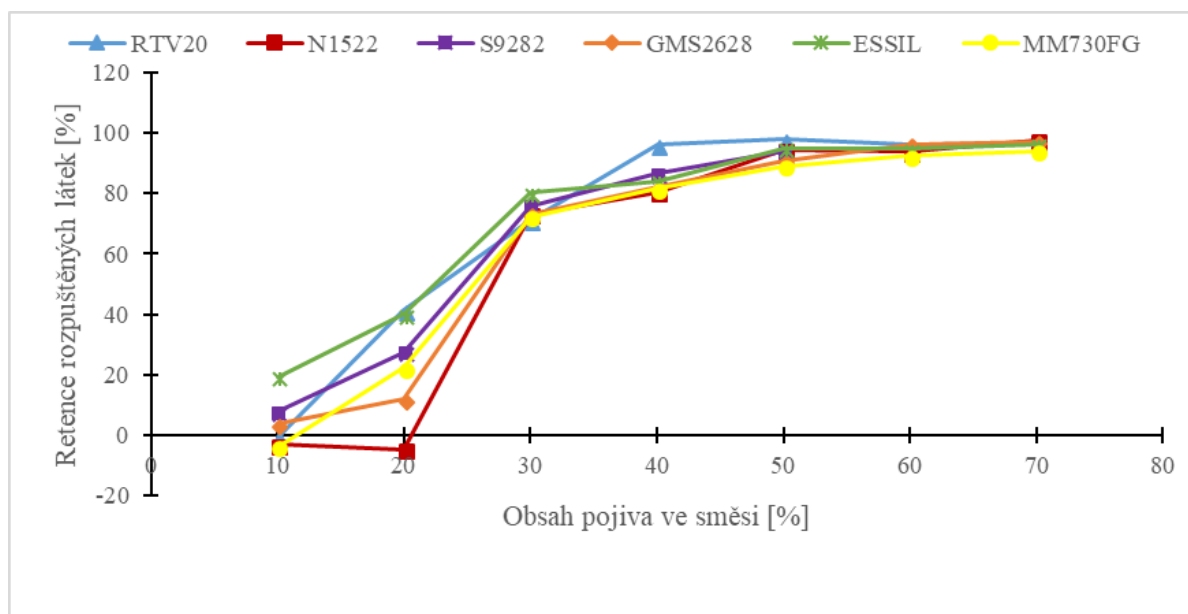
v jednom případě přesáhly nulovou hodnotu retence (2,9 %), a to při obsahu odpadu 68,4 hm.% (P1-24-10). Ostatní použitá pojiva srovnatelně neprokázala schopnost retence rozpuštěných látek, jelikož u popílku pouze u dvou vzorků byly vypočítány hodnoty retence, a to 3,6 a 6,9 %. Nejvyšší hodnota retence byla 42,6 % u solidifikátu obsahující fluidní popílek. Z dostupných výsledků lze předpokládat, že nebylo dosaženo dostatečné stabilizace částic na povrchu nebo vně zrn hydratovaného cementu, a tím docházelo k snadnému vyluhování rozpuštěných látek proudem vody, která difundovala skrze póry solidifikátu. Získané výsledky jsou shrnuty v **Tab. 4.8**.

Tab. 4.8 Vypočítané hodnoty retence pro koncentraci rozpuštěných látek u solidifikátů připravených z hydraulických pojiv

Vzorek	Retence RL₁₀₅ (%)	Vzorek	Retence RL₁₀₅ (%)	Vzorek	Retence RL₁₀₅ (%)
P1-19-10	-25,1	P2-10-10	-12,3	P3-30-20	42,6
P1-19-20	-45,1	P2-10-20	-23,4	P3-30-30	-35,4
P1-19-30	-47,3	P2-10-30	-17,3	P3-30-40	-4,8
P1-19-40	-60,7	P2-10-40	-5,8	P3-30-50	-53,3
P1-24-10	2,9	P2-20-10	-30,9	P3-40-20	-22,6
P1-24-20	-36,0	P2-20-20	-15,7	P3-40-30	-33,3
P1-24-30	-39,3	P2-20-30	-17,4	P3-40-40	-11,8
P1-24-40	-54,1	P2-20-40	-33,2	P3-40-50	-84,1
P1-29-10	-14,4	P2-30-10	-25,9		
P1-29-20	-21,1	P2-30-20	-10,8		
P1-29-30	-52,4	P2-30-30	-21,4		
P1-29-40	-49,0	P2-30-40	-32,2		
P1-34-10	-22,9	P2-40-10	-30,3		
P1-34-20	-37,1	P2-40-20	3,6		
P1-34-30	-33,5	P2-40-30	6,9		
P1-34-40	-51,9	P2-40-40	-30,4		

Solidifikáty ze silikonových polymerů prokazovaly vyšší účinnost než hydraulická pojiva, již od nižších obsahů pojiva v solidifikační směsi. Tvorbou

monolitického tělesa se účinnost stabilizace/solidifikace výrazně zvýšila pro všechny typy silikonových polymerů. Tento jev byl pozorován přibližně od 30 hm.% obsahu pojiva v solidifikační směsi. Z **Obr. 4.28** je patrné, že účinnost stabilizace/solidifikace byla od zmíněné hodnoty velmi vysoká, přičemž maximum bylo dosaženo při obsahu pojiva 70 hm.% s výjimkou pojiva RTV 20, které mělo maximum při obsahu 50 hm.%, kde hodnota retence činila 97,9 %.



Obr. 4.28: Závislost retence rozpuštěných látek na obsahu pojiva ve směsi pro solidifikáty připravené ze silikonových polymerů

4.9 Dvoustupňová stabilizace/solidifikace

4.9.1 Stabilizace/solidifikace hydraulickými pojivy

V prvním kroku vícenásobné stabilizace/solidifikace byly připraveny dva solidifikáty obsahující port. cement (A a B) a solidifikát obsahující fluid. popílek (C) (**kap. 3.2.4**). Ve výluhu byla nejvyšší koncentrace zinku naměřena pro solidifikát A s nejvyšším obsahem odpadu. Naopak nejvyšší koncentrace chloridů a rozpuštěných látek ve výluhu byla naměřena u cementového solidifikátu B obsahujícího nižší množství odpadu. Nejnižší naměřené koncentrace byly stanoveny pro solidifikát C obsahující fluidní popílek, což mohlo být způsobeno nižším obsahem odpadu. Výsledky vyluhovacích testů jsou shrnuty v **Tab. 4.9**.

Tab. 4.9 Stanovené parametry u solidifikátů připravených v prvním kroku stabilizace/solidifikace

Vzorek	Poměr*	pH [1]	C _{Zn} [g.l ⁻¹]	C _{Cl⁻} [g.l ⁻¹]	C _{R_L105} [g.l ⁻¹]
A	2:1:1	8,7	0,379	12,6	29,4
B	5:3:2	7,9	0,366	14,1	34,4
C	1:1:1	8,0	0,204	9,2	28,2

* hmotnostní poměr odpadu, pojiva a vody

Z dosažených výsledků je patrné, že ani jeden ze solidifikátů obsahujících různé množství hydraulického pojiva nesnížil obsah polutantů ve výluhu na takovou hladinu, aby splňovala limitní hodnoty III. vyluhovací třídy pro ukládání na skládky odpadů. Vždy byl překročen alespoň jeden z limitů stanovovaných parametrů.

4.9.2 Stabilizace/solidifikace silikonovými polymery

V prvním kroku byly připraveny vzorky, které obsahovaly odpad upravený hydraulickými pojivy. Tento upravený odpad byl smíchán s vybranými testovanými typy silikonových polymerů. Celkem tedy bylo připraveno 12 vzorků a bylo zjištěno, že 6 takto připravených vzorků splňovalo všechny limitní hodnoty III. třídy vyluhovatelnosti. Zároveň dva vzorky nesplnily limit pro koncentraci chloridů ve výluhu, ale splnily limit pro koncentraci rozpuštěných látek, což podle vyhlášky č. 294/2005 Sb [120]. lze považovat za vyhovující. Celkem 8 vzorků splnilo požadavky na S/S, jak je znázorněno v **Tab. 4.10**.

Tab. 4.10 Stanovené parametry u solidifikátů připravených v druhém kroku stabilizace/solidifikace

Vzorek	Směs	pH [1]	c _{Zn} [mg.l ⁻¹]	c _{Cl⁻} [g.l ⁻¹]	c _{RL105} [g.l ⁻¹]	Ret. Zn [%]	Ret. Cl ⁻ [%]	Ret. RL [%]
V1	C/S9282	8,9	4,00	1,73	3,19	99,97	55,8	51,2
V2	C/RTV20	8,6	12,0	3,66	6,14	99,91	6,7	6,1
V3	C/N1522	7,8	36,0	1,82	2,21	99,74	53,6	66,2
V4	C/ESSIL	8,2	2,00	1,49	1,91	99,98	62,1	70,8
V5	C/GMS	8,1	4,84	4,03	4,55	99,96	-2,6	30,5
V6	A/S9282	8,1	107	1,30	2,50	99,21	82,4	79,7
V7	A/RTV20	8,6	76,0	0,63	0,80	99,43	91,5	93,5
V8	A/N1522	8,3	78,0	4,20	7,10	99,46	43,0	42,2
V9	A/ESSIL	8,1	3,87	2,08	2,02	99,97	71,9	83,6
V10	B/ESSIL	8,0	4,67	0,84	1,41	99,96	85,9	85,8
V11	A/GMS	8,7	0,50	0,35	0,37	99,99	95,2	97,0
V12	B/GMS	8,6	0,57	0,49	0,62	99,99	91,7	93,7

^a zvýrazněné hodnoty jsou hodnoty překračující limitní hodnotu pro III. třídu vyluhovatelnosti

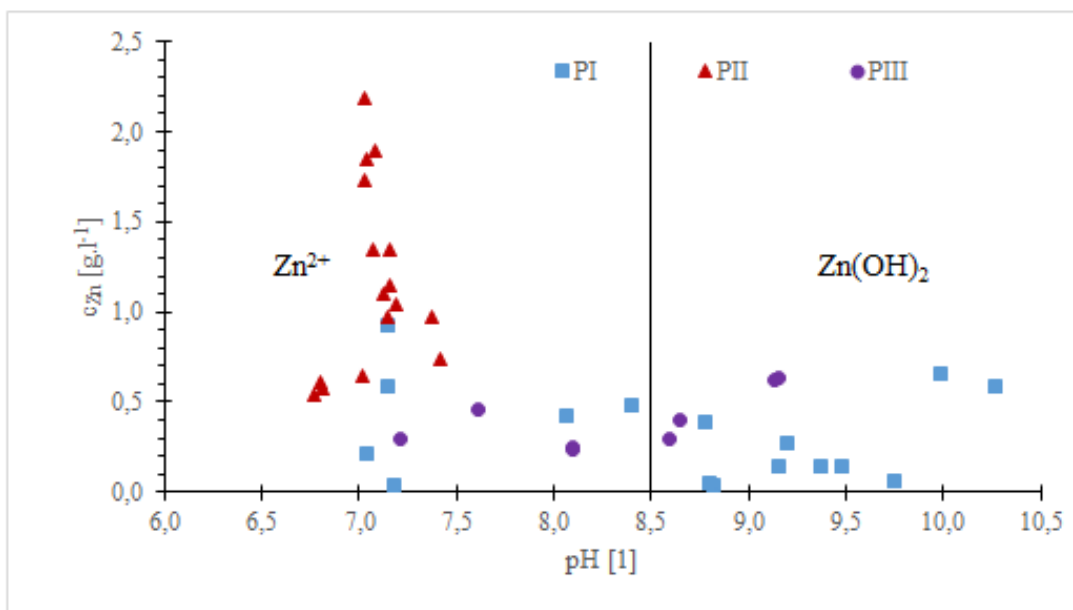
Z dosažených výsledků bylo zjištěno, že nejnižší koncentrace zinku byla stanovena pro solidifikační směs V11, a to 0,5 mg.l⁻¹, přičemž míra retence zinku činila 99,99 %. Pro ostatní sledované polutanty, tj. koncentraci chloridů a koncentraci rozpuštěných látek byly nejnižší hodnoty stanoveny také u solidifikátu V11 na 350 mg.l⁻¹ a 370 mg.l⁻¹, přičemž míra retence byla 95,2 % a 97,0 %. Z **Tab. 4.10** lze také pozorovat, že lepších výsledků retence všech sledovaných polutantů bylo dosaženo u solidifikátů připravených v prvním stupni z portlandského cementu. V tomto případě bylo použito menší množství záměsové vody pro přípravu solidifikační směsi v prvním kroku a vzniklý materiál měl vyšší hustotu, tedy menší objem, než obdobná směs připravená z odpadu a fluidního popílku. Nicméně, solidifikáty připravené pomocí kombinace pojiv portlandského cementu a kondenzačních silikonových polymerů prokázaly naopak nejmenší schopnost imobilizace zinku v solidifikátu. Ani jedna směs obsahující silikonové pojivo N1522 nevyhověla z hlediska koncentrace zinku, což je zřejmě způsobeno přítomností ZnO v tomto silikonovém pojivu. Z výsledků bylo dále patrné, že adiční silikonové polymery byly účinnější než kondenzační silikonové polymery a zároveň bylo pozorováno, že u všech

připravených těles solidifikovaného odpadu se zvýšila účinnost imobilizace zinku.

Solidifikát V11 obsahoval 31 hm.% odpadu, což bylo srovnatelné množství se solidifikáty obsahující 70 hm.% adičních a kondenzačních silikonových polymerů. Tato solidifikační směs, oproti směsím připraveným jedнокrokovými postupy (za použití hydraulických pojiv nebo silikonů), splnila všechny limity III. vyluhovací třídy. Dvoustupňová metoda se tedy ukázala jako velmi účinný postup stabilizace/solidifikace odpadu ze žárového zinkování.

4.10 Vyluhovatelnost polutantů v závislosti na pH

Ze získaných výsledků je patrné, že v případě solidifikátů z hydraulických pojiv se pH výluhů pohybovalo v rozmezí od 6,8 do 10,3, přičemž pH hodnota zinkového odpadu byla 6,44. Výluh slepého vzorku cementového pojiva měl hodnotu $\text{pH} = 12,15$ a výluh slepého vzorku fluidního popílku měl hodnotu $\text{pH} = 12,14$. V případě solidifikátů připravených z hydraulických pojiv lze konstatovat, že nejnižší koncentrace zinku ve výluhu byla stanovena u cementových solidifikátů při hodnotách $\text{pH} 8,8$ a $9,7$, a to 51 a 75 mg.l^{-1} . Toto zjištění bylo v souladu s literaturou pro tvorbu málo rozpustného hydroxidu zinečnatého (Zn(OH)_2). Oproti tomu nejnižší koncentrace u fluidního popílku byla stanovena při $\text{pH} 8,1$, což značilo přítomnost zinku ve formě kationtů Zn^{2+} a koncentrace zinku ve výluhu byla 251 mg.l^{-1} u solidifikátu obsahujícího 42 hm.% odpadu. Bylo zjištěno, že se zvyšujícím obsahem cementu i fluidního popílku hodnota pH rostla. Z dosažených výsledků lze tedy pozorovat vliv pH na koncentraci zinku ve výluhu, protože se vzrůstající hodnotou pH docházelo ke snižování koncentrace zinku, přičemž nejnižších hodnot bylo dosahováno v oblasti tvorby málo rozpustného hydroxidu tedy v rozmezí hodnot $\text{pH} 8-9$. V okolí $\text{pH} = 10$ se naměřená koncentrace zinku opět zvyšovala, což je znázorněno na **Obr. 4.29**. Přitom ostatní studie také uvádějí, že vyluhování zinku z matrice je závislé na hodnotě pH výluhu [57, 147, 148].

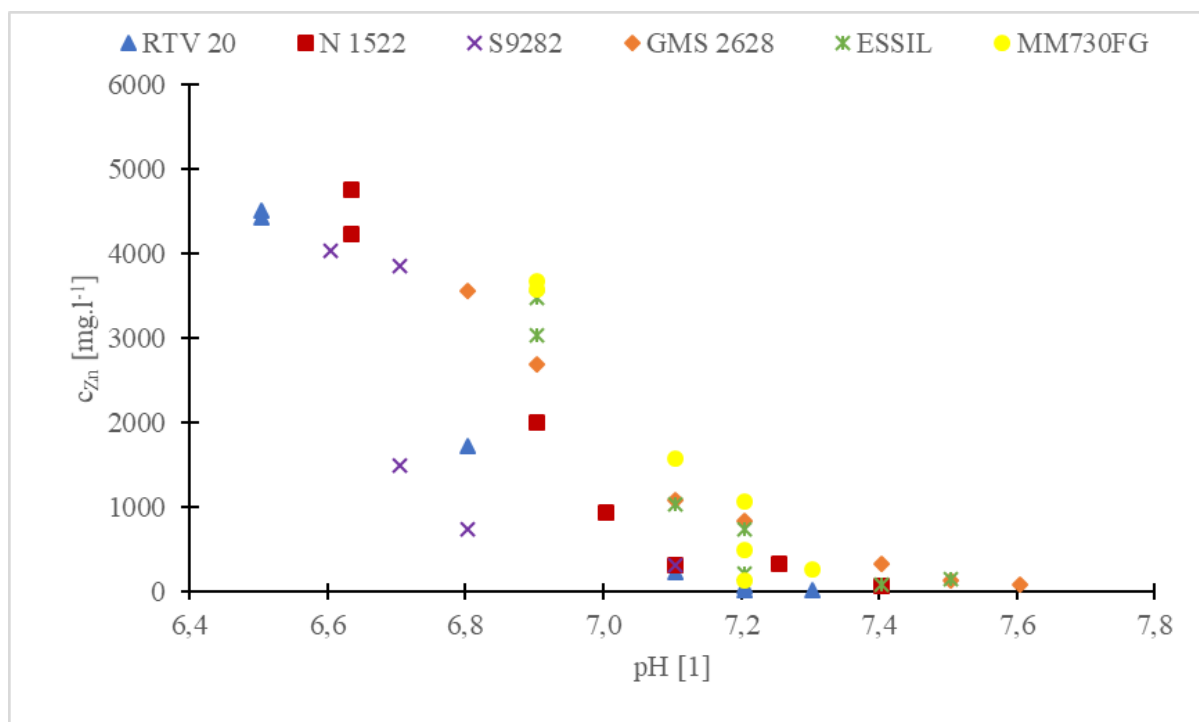


Obr. 4.29: Závislost koncentrace zinku ve výluhu na hodnotě pH

Dále tyto solidifikáty byly ošetřeny zvolenými nátěry. U takto upravených solidifikátů se jejich hodnoty pH pohybovaly v případě solidifikační směsi obsahující cement okolo pH 9 a v případě obsahu fluidního popílku ve směsi okolo pH 8. Zde byl prokázán pozitivní efekt sekundární bariéry okolo monolitického tělesa připraveného z fluidního popílku, kdy při stejné hodnotě pH nejlepšího vzorku byla koncentrace zinku stanovena na 100 mg.l⁻¹, přičemž bez ošetření tato hodnota byla 456 mg.l⁻¹. Obsah odpadu ve zvoleném vzorku byl necelých 44 hm.%. Vliv pH u vzorků z fluidního popílku ošetřených sekundární bariérou nebyl prokázán, jelikož hodnoty pH výluhů těchto solidifikátů zůstávaly stejné pro ošetřené i neošetřené vzorky dvouvrstvým nátěrem. Stejný vliv se dal pozorovat i u solidifikátů obsahující cementové pojivo. U těchto vzorků došlo k výraznému poklesu koncentrace zinku ve výluhu působením sekundární bariéry. Nicméně, vliv pH zde byl zanedbatelný, jelikož hodnoty pH byly stanoveny na přibližně stejné hladině jako u neošetřeného tělesa. Obsah odpadu u nejlepšího tělesa byl 47 hm.%.

Hodnoty pH stanovené u solidifikátů připravených ze silikonových polymerů se pohybovaly pod 8. Výluhy slepých vzorků použitých silikonových polymerů měly hodnoty pH v rozmezí od 4,3 do 8,2. Bylo tedy předpokládáno, že se zinek pravděpodobně ve vodném výluhu nacházel ve formě zinečnatých kationtů Zn²⁺. Nejnižší koncentrace zinku (40 mg.l⁻¹) byla naměřena ve výluhu s hodnotou pH 7,2 u solidifikátu připraveného ze silikonového pojiva RTV 20. Zde bylo dosaženo nejnižší hodnoty koncentrace zinku ze všech použitých pojiv při

nejnižší hodnotě pH. Zároveň bylo předpokládáno, že takto nízká koncentrace je způsobena mikroenkapsulací zrněk odpadu, čímž byl vliv pH na tvorbu sraženiny pravděpodobně minimální. Obsah odpadu u nejlepšího solidifikátu byl 40 hm.%. Ze závislosti koncentrace zinku ve výluhu na pH výluhu bylo zjištěno, že koncentrace zinku se snižovaly s narůstající hodnotou pH ve výluhu a se snižujícím se obsahem odpadu v solidifikátu, což je znázorněno na **Obr. 4.30**.



Obr. 4.30: Závislost koncentrace zinku na hodnotách pH výluhů pro solidifikáty připravené ze silikonových polymerů

Hodnoty pH pro vzorky připravené dvoustupňovou stabilizací/solidifikací se pohybovaly v rozmezí od 7,8 do 8,9, což bylo vyšší než pro S/S pomocí hydraulických nebo silikonových pojiv. Nejnižší koncentrace zinku byla 0,5 mg.l⁻¹ při hodnotě pH výluhu 8,7, což odpovídalo hodnotám uváděných v literatuře pro tvorbu nerozpustné formy zinku [9, 43].

Vliv pH na koncentraci chloridů ve výluhu byl neprůkazný. Bylo pozorováno, že u solidifikátů připravených z cementu a fluidního pojiva se snižovala koncentrace chloridů se zvyšujícím se pH. Hodnoty pH výluhů byly v rozmezí od 7 do 10,3 s maximem u hodnoty 7. Zároveň ve studii Pereira a kol. [57] bylo zjištěno, že soli jsou hodně rozpustné blízko neutrálního prostředí, což bylo v souladu se zjištěnými daty. Naopak hodnoty pH výluhů solidifikátů připravených z popílku byly pod 7,5. U těchto vzorků se také zvyšovala

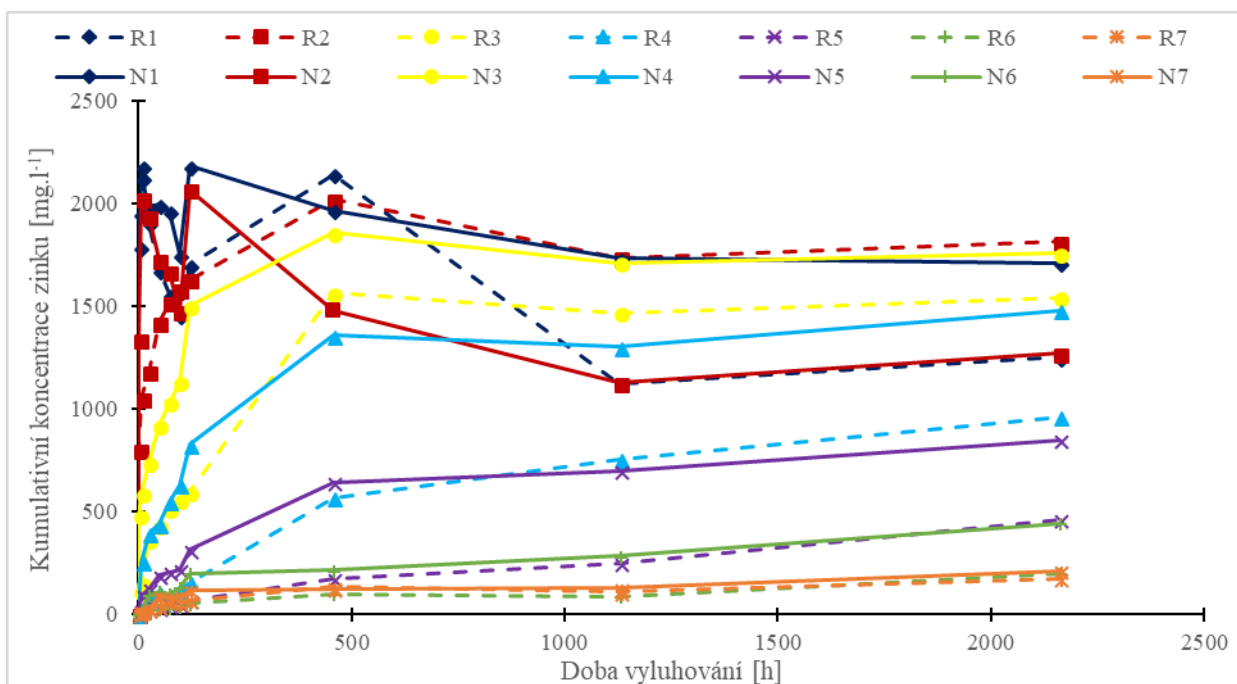
koncentrace chloridů se vzrůstajícím pH. Naopak u koncentrace rozpuštěných látek ve výluzech solidifikátů nebyl pozorována žádná závislost.

V případě solidifikátů připravených ze silikonových polymerů, lze pozorovat snižování koncentrace chloridů i rozpuštěných látek se vzrůstajícím pH. Avšak v případě silikonových polymerů pravděpodobně nelze spojovat tento jev se závislosti na hodnotě pH a vzniku nerozpustné sraženiny. Snížení koncentrace chloridů i rozpuštěných látek bylo způsobeno pravděpodobně množstvím odpadu v solidifikační směsi, a hlavně enkapsulací odpadu do monolitického tělesa.

4.11 Dlouhodobý vyluhovací test vybraných solidifikátů

Celkem bylo připraveno 28 vzorků odpadu solidifikovaného různými pojivy (hydraulická, silikonová a jejich kombinace), které se nechaly vyluhovat v destilované vodě po dobu 90 dnů. Ve zvolených časových intervalech byly měřeny koncentrace zinku, pH a měrná vodivost. Výsledky jsou zobrazeny na **Obr. 4.31 a 4.32**. Po 90 dnech byla zjištěna nejnižší koncentrace zinku 174 mg.l^{-1} u vzorku s 70 hm.% obsahem pojiva RTV 20, přičemž hodnota pH mírně klesala v průběhu testu. Hodnota pH výluhu se pohybovala okolo 7. Na konci dlouhodobého testu byly změřeny i koncentrace chloridů a rozpuštěných látek ve výluhu. Bylo stanoveno, že vzorky obsahující 70 hm.% pojiv N1522 a RTV 20 měly nejnižší hodnoty koncentrace chloridů. V případě rozpuštěných látek to byly vzorky obsahující 70 hm.% pojiva N1522 a 60 hm.% pojiva RTV 20.

Z hlediska průběhu lze na **Obr. 4.31** pozorovat, že některé solidifikáty připravené ze silikonového polymeru N1522 dosahovaly maxima koncentrace zinku již po 7 dnech vyluhování. Zatímco solidifikáty připravené z pojiva RTV 20 dosahovaly maxima koncentrace zinku až po 19 dnech vyluhování, přičemž po dosažení maxim došlo u nízkých obsahů silikonového polymeru v solidifikační směsi k poklesu koncentrace zinku. Solidifikáty obsahující vyšší procento silikonového polymeru ve směsi prokazovaly spíše mírný nárůst koncentrace po celou dobu vyluhování, přičemž byl splněn trend, kdy k nejvyššímu vyluhování zinku docházelo v prvních 19 dnech.



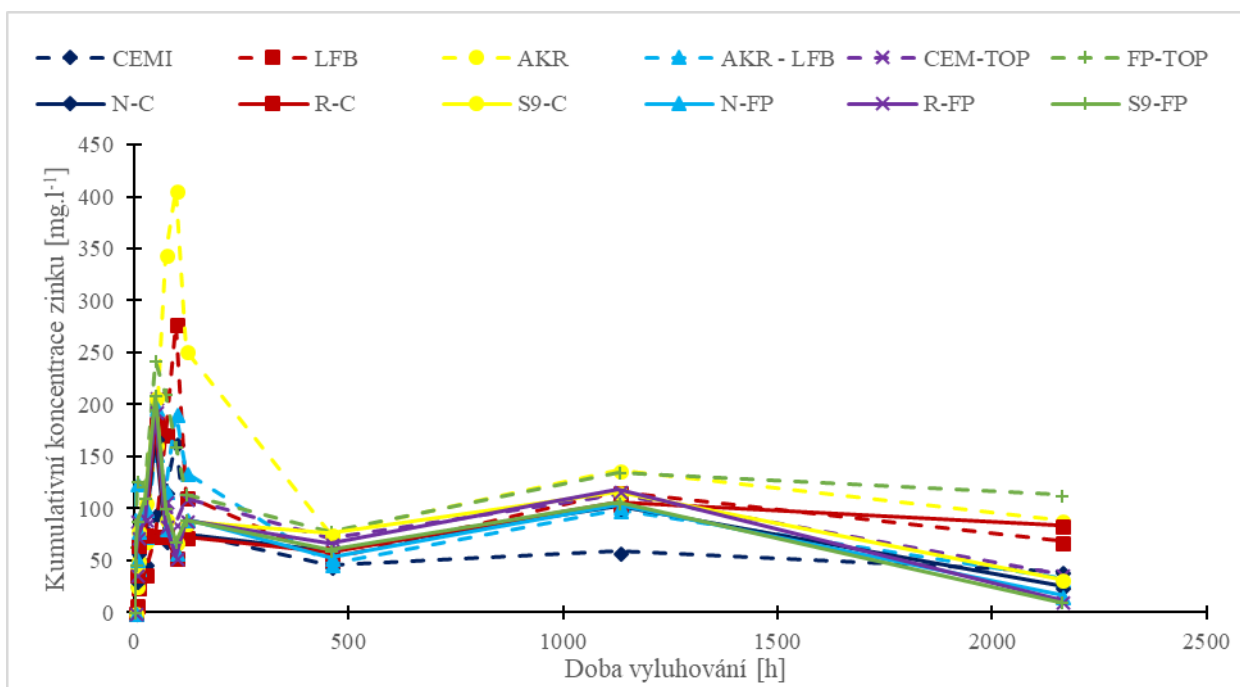
Obr. 4.31: Závislost koncentrace zinku na čase vyluhování pro odpad solidifikovaný pomocí silikonových polymerů

U nejlepších solidifikátů obsahujících cement anebo fluidní popílek bylo zjištěno, že po 90 dnech vyluhování byla koncentrace zinku 113 mg.l^{-1} a 37 mg.l^{-1} . V porovnání se solidifikáty obsahující silikonový polymer byly tyto hodnoty nižší, což mohlo být způsobeno vyšší hodnotou pH během ve vyluhování. Hodnoty pH výluhů se pohybovaly okolo 8.

Jak již bylo zmíněno, část solidifikátů byla ošetřena dvouvrstvým nátěrem a vybrané vzorky byly podrobeny dlouhodobému vyluhovacímu testu. Oproti neupravenému cementovému solidifikátu bylo zjištěno, že nejnižší koncentrace zinku byla 32 mg.l^{-1} u solidifikátu ošetřeného kombinací nátěrů akrylátu a silikonové pryskyřice, přičemž koncentrace zinku byla u neupraveného solidifikátu 39 mg.l^{-1} . Opět lze pozorovat, že vliv tvorby ochranné bariéry na povrchu solidifikátu je minimální, což potvrzuje i naměřená koncentrace zinku (37 mg.l^{-1}) u solidifikátu připraveného z fluidního popílku.

V případě vzorků obsahujících kondenzační silikonové polymery u dvoustupňové stabilizace/solidifikace bylo zjištěno, že nejnižší koncentrace zinku po 90 dnech byla $9,97 \text{ mg.l}^{-1}$ u kombinace silikonového polymeru S9282 a odpadu solidifikovaného pomocí fluidního popílku. V průběhu vyluhování byly naměřené koncentrace zinku výrazně vyšší než na konci pokusu, z čehož vyplývá, že koncentrace zinku je ovlivněna i jinými faktory než pouze difúzi polutantu ze solidifikovaného odpadu. Například byl pozorován vznik sraženiny, ve které byla

prokázána sloučenina zinku (viz následující kapitola). Z hlediska průběhu dlouhodobého vyluhování odpadu solidifikovaného hydraulickými pojivy lze na **Obr. 4.32** pozorovat podobný trend jako u solidifikátů připravených ze silikonových polymerů. Po dosažení maximální koncentrace zinku po 7 dnech dochází k prudkému poklesu koncentrace u všech sledovaných vzorků a ustálení koncentrace zinku po celou dobu vyluhování. Nicméně, ke konci pokusu se koncentrace zinku ve výluzích některých solidifikátů (především vzorky z dvoustupňové stabilizace) dostala pod hranici 50 mg.l^{-1} a s minimem na 10 mg.l^{-1} . Z výsledků lze vyvodit zajímavý trend, že při nízkém obsahu pojiva v solidifikační směsi se použití silikonové matrice jeví jako méně účinnější varianta než matrice připravená z hydraulických pojiv, protože naměřené koncentrace zinku byly výrazně vyšší pro solidifikáty obsahující silikonové polymery. Tento jev byl pravděpodobně způsoben pórovitější strukturou silikonových matic a vyluhováním toxických částic z povrchu a vně matrice. Dalším důvodem mohl být mechanismus enkapsulace, jelikož produkty hydratace cementu obalují částice odpadu a mělo by docházet také k chemické reakci a stabilizaci polutantu. Zatímco silikonové matrice od určitého množství enkapsulují celou hmotu odpadu, pravděpodobně bez chemické interakce. Takto vysoká hodnota v počátcích vyluhování mohla souviset i s faktem, že při nízkých procentech polymeru ve směsi nedocházelo k vytvoření monolitu. Nutno podotknout, že rozdíly mezi jednotlivými vzorky obsahujícími silikonové pojivo byly výrazné a vzorky s vyšším obsahem pojiva v solidifikační směsi vykazovaly nízké koncentrace zinku ve výluhu na začátku tak i ke konci pokusu.

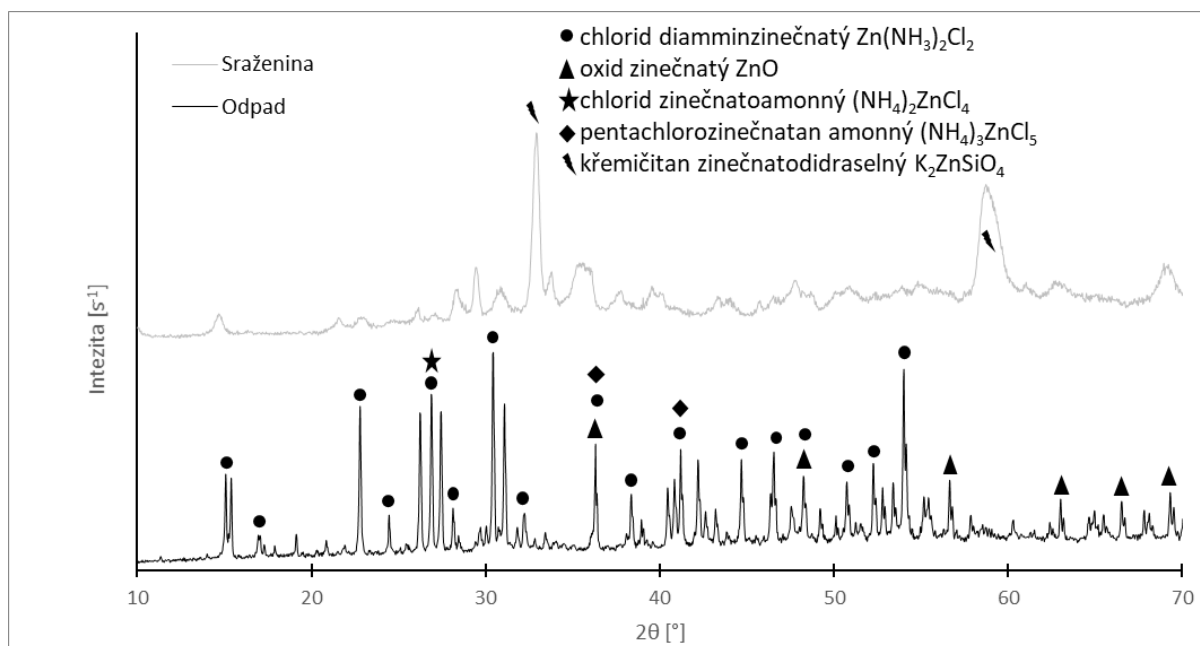


Obr. 4.32: Závislost koncentrace zinku ve výluhu na čase vyluhování pro odpad solidifikovaný pomocí hydraulických pojiv a dvoustupňové S/S

4.11.1 Způsob vyluhování z matrice

Dle průběhu vyluhování v čase lze konstatovat (**Obr. 4.31 a Obr. 4.32**), že u většiny vzorků pravděpodobně dochází v prvních hodinách k procesu vyluhování z povrchu monolitu, kdy se rozpouští povrchové soli na povrchu a zvyšuje se koncentrace ve výluhu. Nicméně po uplynutí určitého času došlo k výraznému poklesu těchto koncentrací, což bylo pravděpodobně způsobeno vznikem sraženiny, která byla pozorována na stěnách nádob a povrchu zkušebních těles. Do konce dlouhodobého pokusu se jeví být vyluhovacím procesem difúze, což je pro většinu monolitů typický proces vyluhování polutantů z matrice.

Navíc v průběhu dlouhodobého testu bylo pozorováno, že v případě cementových solidifikátů i solidifikátů připravených z kombinace silikonového polymeru a stabilizovaného odpadu docházelo po určité době (kolem 1000 hodin) k pozvolnému nárůstu koncentrace zinku ve výluhu, což bylo pravděpodobně způsobeno difúzí iontů. Dalším projevem uvolňování zinku ze zkušebních těles byla tvorba bílé sraženiny na povrchu solidifikátů. Bylo zjištěno pomocí fluorescenčního rentgenu XRF, že tato sraženina obsahuje zinek. Podrobnějším zkoumáním mikrostruktury pomocí difrakčního rentgenu XRD, byla zjištěna největší shoda (38 %) se sloučeninou křemičitanu zinečnatodraselného (K_2ZnSiO_4). Porovnání XRD difraktogramů sraženiny a odpadu, je znázorněno na **Obr. 4.33**.



Obr. 4.33: Porovnání rentgenových difraktogramů bílé sraženiny a odpadu

4.12 Ekotoxicita odpadu a solidifikátů

Ekotoxicita byla testována měřením bioluminiscence bakterií *Vibrio fischeri* ve vodných výluhách připravených dle normy EN 12457-4. Bylo zjištěno, že výluh odpadu je vysoce ekotoxický, jelikož hodnota $42 \cdot 10^3$ TU (toxických jednotek) o dva řády přesáhla limit pro toxický odpad, který dle systému klasifikace toxicity (TCS) činí 10 TU [128]. Podle tohoto řazení by byl odpad zařazen do 4. třídy jako vysoce ekotoxický.

Ze změřených výsledků slepých vzorků pojiv bylo zjištěno, že limitní hodnotu nesplnil portlandský cement, protože v jeho vodném výluhu bylo naměřeno přibližně 640 TU, což by dle klasifikace znamenalo vysoce ekotoxický materiál. Pro vodný výluh fluidního popílku byla také naměřena vysoká hodnota ekotoxicity 500 TU. Lze předpokládat, že vysoká ekotoxicita vodných výluhů byla hlavně způsobena vysokým pH. Naopak silikonová pojiva byla méně toxická, protože hodnota ekotoxicity byla nižší než pro obě testovaná hydraulická pojiva. Pro vodný výluh silikonového pojiva N1522 byla naměřena hodnota 5 TU, takže lze tento materiál hodnotit jako málo ekotoxický. Podobné výsledky byly stanoveny i u adičně vytvrzovaných silikonových polymerů, jak je znázorněno v **Tab. 4.11**. Oproti tomu ve vodném výluhu silikonového pojiva RTV 20 byla naměřena hodnota ekotoxicity 12,5 TU, tedy dle klasifikace TCS by tento materiál byl zařazen do 3. třídy a klasifikován jako ekotoxický.

Tab. 4.11 Stanovené hodnoty ekotoxicity pro testovaná pojiva

Pojivo	Toxická jednotka (TU)
cement	640
fluidní popílek	500
RTV 20	12,5
N1522	5
GMS 2628	3,2
ESSIL	6,3
MM730FG	5

Pro stanovení ekotoxicity bylo připraveno 9 cementových solidifikátů s rozdílným obsahem odpadu, pojiva a vody. Ze získaných výsledků je patrné, že solidifikáty připravené z cementového pojiva měly naměřené hodnoty ekotoxicity nižší než neupravený odpad. Nicméně, takto připravené solidifikáty nesplňovaly limit pro ekotoxicitu, a zároveň byly klasifikovány jako vysoce toxické materiály (**Tab. 4.12**).

Dále byly testovány vodné výluhy solidifikátů (cement a fluidní popílek), u kterých byla stanovena nejnižší koncentrace zinku ve výluhu. Bylo zjištěno, že oba solidifikáty jsou vysoce ekotoxické, jelikož naměřené hodnoty ekotoxicity byly vyšší než limitní hodnota 100 TU. Srovnáním obou vodných výluhů bylo zjištěno, že nižší ekotoxicita byla naměřena u vzorku s obsahem fluidního popílku, což bylo v souladu se zjištěnou ekotoxicitou pro slepé vzorky hydraulických pojiv. Z výsledku je patrné, že oba vodné výluhy se lišily koncentrací zinku, která byla nižší u cementového solidifikátu. Avšak solidifikát obsahující fluidní popílek vykazoval nižší hodnotu ekotoxicity, což mohlo být způsobeno koncentrací chloridů a rozpuštěných látek ve vodném výluhu cementového solidifikátu, které byly násobně vyšší než u solidifikátu obsahující fluidní popílek.

Tab. 4.12 Stanovené hodnoty ekotoxicity pro vybrané solidifikáty

Vzorek	Pojivo	TU
P1-25-55	PC	959
P1-40-40	PC	15215
P1-25-40	PC	2212
P1-55-25	PC	8058
P1-40-25	PC	6757
P1-25-25	PC	2727
P1-55-10	PC	6777
P1-40-10	PC	13947
P1-25-10	PC	18886
P1-19-20	PC	2000
P3-40-30	FBCA	256
V11	PC + GMS 2628	5,8
V12	PC + GMS 2628	6,6
Odpad	-	42416

Ošetřením solidifikátů akrylátovým nebo silikonovým nátěrem nedošlo k výraznému snížení ekotoxicity. Výjimkou bylo těleso ošetřené silikonovou pryskyřicí, u kterého byla naměřena ekotoxicita 67 TU a bylo zařazeno do 3. třídy jako toxický materiál. U solidifikovaných vzorků s obsahem 70 hm.% silikonových pojiv RTV 20 a N1522 byly u vodných výluhů naměřeny hodnoty ekotoxicity kolem 50 TU. Tyto vzorky by tedy byly zařazeny do 3. třídy dle klasifikace a hodnoceny jako toxické. Toto zjištění bylo stejné i pro vzorky obsahující silikonová pojiva adičně vytvrzovaná. Naopak nejnižší ekotoxicita byla naměřena u dvou vzorků (V11 a V12) připravených dvoustupňovou S/S, kde naměřené hodnoty toxicity nepřekročily 10 TU a lze je tedy považovat za málo toxické. Nutno zdůraznit, že ve vodných výluzích těchto dvou vzorků byly naměřeny podlimitní koncentrace všech sledovaných polutantů. Lze tedy konstatovat, že stanovením ekotoxicity bylo potvrzeno, že vzorky připravené pomocí dvoustupňové S/S splňují limit pro ukládání na skládku nebezpečných odpadů a jsou málo ekotoxické.

4.13 Ekonomická bilance

Účinnost stabilizace/solidifikace daného odpadu lze posuzovat i z hlediska finanční náročnosti na jeho pořízení a celkové ceny za zpracování 1 tuny odpadu na požadované limity pro ukládání na skládky odpadů.

V této disertační práci byla testována hydraulická pojiva, které se dají pořídit za minimální cenu, protože vznikají jako vedlejší energetický produkt (popílek a fluidní popílek). Naopak o něco dražší je Portlandský cement, jehož výroba je energeticky náročná, tedy 1 tuna cementu stojí průměrně 3000 Kč. Cena komerčních produktů LUKOFOB ELX a akrylátové nátěrové hmoty ETERNAL, použitých v této studii na makroenkapsulaci solidifikátů odpadu, byla 215 tisíc Kč respektive 181 tisíc Kč za tunu produktu. Dalšími testovanými pojivy byly kondenzační silikonové polymery, které se dají pořídit přibližně od 400 Kč za kilogram, tedy 1 tuna by stála 400 tisíc Kč. Nejdražší testovaná pojiva byla na bázi adičních silikonových polymerů s cenou cca 800 - 1300 tisíc Kč za tunu.

Z hlediska studie se podařilo stabilizovat/solidifikovat odpad pomocí dvoustupňového procesu. Odpad byl tedy nejprve stabilizován pomocí hydraulických pojiv, přičemž obsah odpadu byl 62 hm.%, obsah pojiva 19 hm.% a vody 19 hm.%. Při zanedbání ceny kubického metru vody by na zpracování 1 tuny odpadu v této solidifikační směsi bylo využito 306 kg Portlandského cementu, tedy náklady na cementové pojivo by byly 906 Kč. Tímto postupem vznikne v prvním kroku z 1 tuny odpadu 1,4 tuny solidifikátu.

V druhém kroku bylo solidifikát z prvního kroku míchán se silikonem v poměru 1:1, tedy by bylo přidáno 1,4 tuny silikonového pojiva, což by představovalo navýšení nákladů cca 1,1 milionu Kč, což je při dnešních znalostech a technologiích stále velmi vysoká cena za zpracování neuložitelného odpadu na skládky. Navíc, pokud má být solidifikovaný odpad skládkován, je zapotřebí započítat náklady za uložení odpadu na skládky. Ze zákona o odpadech je stanoveno, že poplatek za 1 tunu nebezpečného odpadu činí 6200 Kč [149]. Tedy podle uvedeného postupu bychom získali z 1 tuny neupraveného odpadu 2,8 tuny odpadu a poplatek by činil přibližně 17 tisíc Kč. Cena u úpravy 1 tuny odpadu u ostatních solidifikátů za účelem splnění limitů pro uložení na skládku odpadů by byla o něco vyšší než zmíněný nejlepší příklad, přičemž hlavní výhodou, u již zmíněné solidifikační směsi je, že obsahuje vysoké procento odpadu.

V případě makroenkapsulace silikonovou pryskyřicí by na vytvoření ochranného nátěru na solidifikátu 1 tuny odpadu byla spotřeba nátěrové hmoty cca 6 l (výrobce doporučuje dávkování je 1 l/m²). Náklady na silikonovou nátěrovou hmotu by byly cca 1300 Kč. Poplatek za uložení na skládku by činil

přibližně 8700 Kč. Celková cena za 1 tunu odpadu by tedy byla cca 11 tisíc Kč, což je v porovnání s mikroenkapsulací cena poměrně příznivá. Nevýhodou tohoto postupu ovšem je, že v případě odpadu ze žarového zinkování, nevedl ke splnění předepsaných limitních hodnot, a tedy by nemohl být použit. Ovšem v případě jiných nebezpečných odpadů by tato volba mohla být velmi zajímavá. Pokud by se u jiných odpadů podařilo splnit limitní hodnoty II. třídy vyluhovatelnosti, byl by poplatek za uložení odpadu přibližně 900 Kč a celkové náklady na tunu odpadu by pak byly přibližně 3100 Kč, což už je cena nižší než poplatek za uložení 1 tuny odpadu na skládku nebezpečného odpadu.

5. ZÁVĚR

V této disertační práci byly studovány možnosti stabilizace/solidifikace odpadu ze žárového zinkování pomocí různých typů pojiv spolu s možností makro a mikroenkapsulace. V prvním případě se jedná o obalování větších agregátů nebo celých těles, zatímco u mikroenkapsulace jde o obalování částic odpadu o velikosti v řádech mikrometrů až milimetrů. Výsledkem bylo zjištění, že při použití samotných hydraulických pojiv nedošlo ani v jednom případě k imobilizaci polutantu v matrici v požadované míře, což bylo splnění limitních hodnot III. vyluhovací třídy pro uložení odpadu na skládku. Nejnižší naměřená hodnota koncentrace zinku (51 mg.l^{-1}) byla naměřena u cementového solidifikátu P1-19-20. Naopak nejnižší koncentrace chloridů byla naměřena u solidifikátu P1-29-40 ($7,21 \text{ mg.l}^{-1}$) a nejnižší koncentrace rozpuštěných látek byla naměřena u solidifikátu P1-34-40 ($23,9 \text{ mg.l}^{-1}$). Ovšem tyto solidifikáty měly koncentraci zinku ve výluhu 288 mg.l^{-1} a 156 mg.l^{-1} . V případě solidifikátů připravených z fluidního popílku bylo dosaženo výraznějšího snížení koncentrace rozpuštěných látek a chloridů ($12,7$ a $7,06 \text{ g.l}^{-1}$), ale horší výsledky byly naměřeny u koncentrace zinku ve výluhu (251 mg.l^{-1}). Oproti tomu solidifikáty z popílku vykazovaly horší hodnoty hlavně u koncentrace zinku, která byla 1 g.l^{-1} .

Dalším krokem byla makroenkapsulace vybraných solidifikátů, připravených z hydraulických pojiv, pomocí silikonové pryskyřice ve formě komerčního produktu LUKOFB ELX a referentní akrylátové nátěrové hmoty. Cílem bylo zvýšení účinnosti stabilizace/solidifikace v případech, kde klasické metody nesplňují požadované parametry. Bylo zjištěno, že silikonová pryskyřice i akrylátová barva výrazně snížila koncentraci zinku ve výluhu, ale limitní hodnoty III. vyluhovací třídy se opět nepodařilo splnit. Nicméně, koncentrace chloridů a rozpuštěných látek zůstaly stejné anebo byly vyšší oproti vodnému výluhu solidifikátu bez ochranných nátěrů.

Stabilizace/solidifikace pomocí silikonových polymerů prokázala schopnost imobilizace polutantů do určité míry. Nejlepší solidifikáty byly vzorky s obsahem 60 hm.% kondenzačního silikonového pojiva RTV 20 nebo N1522 a solidifikát obsahující 70 hm.% adičního silikonového pojiva GMS 2628. Nejnižší naměřená hodnota koncentrace zinku ve výluhu byla 40 mg.l^{-1} , což opět nesplnilo limity III. vyluhovací třídu pro ukládání na skládky odpadů. Avšak od 30 hm.% silikonového polymeru ve směsi bylo detekováno, že koncentrace chloridů a rozpuštěných látek ve vodném výluhu splňují limitní hodnoty III. vyluhovací třídy. V porovnání s hydraulickými pojivy byla aplikace silikonových polymerů výrazně účinnější pro koncentrace chloridů a rozpuštěných látek, což bylo

pravděpodobně způsobeno lepší enkapsulací odpadu a tvorbou monolitického tělesa. Lze konstatovat, že přídavek silikonových polymerů do solidifikační směsi byl účinnější než přídavek hydraulických pojiv do směsi, protože došlo ke snížení všech sledovaných parametrů.

Úspěšná stabilizace/solidifikace odpadu ze žárového zinkování byla pozorována u 8 solidifikátů připravených pomocí dvouступňové stabilizace/solidifikace, kde u nejlepšího vzorku byla koncentrace zinku $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$, koncentrace chloridů 350 mg.l^{-1} a koncentrace rozpuštěných látek 370 mg.l^{-1} . Tento výsledek byl potvrzen i stanovením ekotoxicity, která byla $TU < 10$ a tedy tento solidifikát by byl zařazen do 2. třídy a hodnocen jako málo toxický. Lze usuzovat, že v prvním kroku došlo k stabilizaci polutantů pomocí hydratace cementu a v druhém kroku byl takto upravený odpad účinně enkapsulován silikonovými pojivy. Nezanedbatelnou roli hrálo i stabilizované množství odpadu, které sejevilo v použitém množství jako zpracovatelné. Ovšem finanční náročnost by byla stále vysoká.

Při dlouhodobém testování připravených solidifikátů bylo zjištěno, že u všech typů testovaných vzorků dochází ke zvýšenému vyluhování zinku na počátku testu. V pozdější fázi vyluhování bylo pozorováno ustálení koncentrace zinku ve vodném výluhu, v nejlepších případech na hodnoty okolo 50 mg.l^{-1} . Tento test potvrdil, že prvotním mechanismem vyluhování je vymývání polutantů z povrchu solidifikovaného odpadu.

6. PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI

Stabilizace/solidifikace nebezpečných odpadů představuje odvětví, které nachází své uplatnění hlavně v rekultivaci velkých znečištěných ploch průmyslovou výrobou a zpracováním toxických odpadů vznikajících při této výrobě.

Cílem disertační práce bylo stabilizovat/solidifikovat odpad ze žárového zinkování pomocí ověřených metod jako je přidavek hydraulických pojiv do solidifikační směsi tak i silikonových polymerů. Důležitým faktorem bylo i odzkoušení makroenkapsulace i mikroenkapsulace pomocí těchto pojiv.

Přínosem této disertační práce pro vědu je otestování silikonových polymerů jako pojiva, přičemž je to prvotní rozsáhlejší studie o využití tohoto typu materiálu při stabilizaci/solidifikaci anorganických toxických odpadů vznikajících při průmyslové výrobě. Doposud známá studie se zabývala S/S odpadu s vysokým obsahem solí a chromu. Tato disertační práce se hlavně zaměřuje na S/S odpadu s vysokým obsahem zinku a solí ve formě chloridů a rozpuštěných látek, čímž přináší pro vědu nové poznatky o imobilizaci těchto polutantů.

Výsledky ukázaly, že použití samotných hydraulických pojiv či samotných silikonových pojiv nevede k žádanému cíli, tj. splnění předepsaných limitních hodnot. Stěžejním přínosem této práce je tak navrhnutí dvoustupňové techniky S/S, která jako jediná vedla k uspokojivým výsledkům vyluhovatelnosti. Na druhou stranu je třeba konstatovat, že tento postup je velmi finančně náročný z důvodu vysoké ceny silikonového polymeru. Avšak součástí této práce nebyla optimalizace ekonomické náročnosti postupu stabilizace/solidifikace pro tento typ odpadu. Dalším přínosem práce byl poznatek, že při využití techniky makroenkapsulace je důležitým faktorem dlouhodobá stabilita vytvořené sekundární bariéry. Pro vytvoření enkapsulační ochranné vrstvy je nezbytnou podmínkou kvalitní povrch solidifikovaného odpadu bez nežádoucích nečistot, což je v praxi u reálných odpadů obtížně dosažitelné z důvodu potenciální nehomogenity, a proto nelze metodu makroenkapsulaci považovat za spolehlivou a bezpečnou metodu stabilizace odpadů.

Hlavním přínosem pro praxi tedy bylo provedení úpravy odpadu ze žárového zinkového pomocí dvoustupňové S/S. Takto připravené solidifikáty jako jediné splňovaly limitní hodnoty III. vyluhovací třídy u všech sledovaných parametrů. Dalším přínosným bodem bylo, že byl zkoumán reálný vzorek odpadu získaný z pokovování ocelových částí ve Valencii ve Španělsku. V současné době nelze tento odpad ukládat na skládky odpadů a jeho zpracování je problematické.

Přínosem pro praxi je, že v této disertační práci je vyvinut metodický postup stabilizace/solidifikace umožňující uložit tento typ odpadu na skládku odpadů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BATCHELOR, B. Overview of waste stabilization with cement. *Waste Management* [online]. 2006, **26**(7), 689–698. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2006.01.020
- [2] DERMATAS, Dimitris a Xiaoguang MENG. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils. *Engineering Geology* [online]. 2003, **70**(3–4), 377–394 [cit. 2015-06-18]. ISSN 00137952. Dostupné z: doi:10.1016/S0013-7952(03)00105-4
- [3] ROZUMOVÁ, Lucia, Oldřich MOTYKA, Kristína ČABANOVÁ a Jana SEIDLEROVÁ. Stabilization of waste bottom ash generated from hazardous waste incinerators. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2015, **3**(1), 1–9 [cit. 2015-06-19]. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2014.11.006
- [4] DUTRÉ, Veronika a Carlo VANDECASTEELE. An evaluation of the solidification/stabilisation of industrial arsenic containing waste using extraction and semi-dynamic leach tests. *Waste Management* [online]. 1996, **16**(7), 625–631 [cit. 2018-01-16]. ISSN 0956-053X. Dostupné z: doi:10.1016/S0956-053X(97)00003-2
- [5] VONDRUŠKA, Milan. *Stabilizace/solidifikace odpadů: teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení*. Brno: VUTIUM, 2001. ISBN 80-214-2016-2.
- [6] FUESSLE, R. a M. TAYLOR. Long-Term Solidification/Stabilization and Toxicity Characteristic Leaching Procedure for an Electric Arc Furnace Dust. *Journal of Environmental Engineering* [online]. 2004, **130**(5), 492–498. ISSN 0733-9372. Dostupné z: doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:5(492)
- [7] SINGH, Tony Sarvinder a K. K. PANT. Solidification/stabilization of arsenic containing solid wastes using portland cement, fly ash and polymeric materials. *Journal of hazardous materials* [online]. 2006, **131**(1–3), 29–36 [cit. 2015-06-18]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2005.06.046
- [8] NAVARRO-BLASCO, I., A. DURAN, R. SIRERA, J. M. FERNÁNDEZ a J. I. ALVAREZ. Solidification/stabilization of toxic metals in calcium aluminate cement matrices. *Journal of hazardous materials* [online]. 2013, **260**, 89–103 [cit. 2016-03-31]. ISSN 1873-3336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2013.04.048
- [9] VINTER, Š., M. T. MONTAÑÉS, V. BEDNAŘÍK a P. HŘIVNOVÁ. Stabilization/solidification of hot dip galvanizing ash using different binders. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2016, **320**, 105–113. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.023
- [10] TAKADA, T., I. HASHIMOTO, K. TSUTSUMI, Y. SHIBATA, S.

- YAMAMURO, T. KAMADA, K. INOUE, K. TSUZURA a K. YOSHIDA. Utilization of coal ash from fluidized-bed combustion boilers as road base material. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 1995, **14**(2), 69–77 [cit. 2016-05-04]. ISSN 09213449. Dostupné z: doi:10.1016/S0921-3449(95)80001-8
- [11] COLANGELO, F., R. CIOFFI, F. MONTAGNARO a L. SANTORO. Soluble salt removal from MSWI fly ash and its stabilization for safer disposal and recovery as road basement material. *Waste management (New York, N.Y.)* [online]. 2012, **32**(6), 1179–85 [cit. 2015-11-02]. ISSN 1879-2456. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2011.12.013
- [12] MONTAÑÉS, M. T., R. SÁNCHEZ-TOVAR a M. S. ROUX. The Effectiveness of the Stabilization/solidification Process on the Leachability and Toxicity of the Tannery Sludge Chromium. *Journal of Environmental Management* 143 (0): 71–79. doi:10.1016/j.jen. *Journal of Environmental Management* [online]. 2014, **143**(0), 71–79. ISSN 10958630. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2014.04.026
- [13] PARK, Choon Keun. Hydration and solidification of hazardous wastes containing heavy metals using modified cementitious materials. *Cement and Concrete Research* [online]. 2000, **30**(3), 429–435. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(99)00272-0
- [14] GINEYS, N., G. AOUAD a D. DAMIDOT. Managing trace elements in Portland cement – Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts. *Cement and Concrete Composites* [online]. 2010, **32**(8), 563–570 [cit. 2016-02-09]. ISSN 09589465. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.06.002
- [15] LIN, Sheng-Lung, James S. LAI a Edward S. K. CHIAN. Modifications of sulfur polymer cement (SPC) stabilization and solidification (S/S) process. *Waste Management* [online]. 1995, **15**(5–6), 441–447 [cit. 2015-06-23]. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/0956-053X(95)00049-6
- [16] CONTRERAS, Manuel, Manuel Jesús GÁZQUEZ, Irene GARCÍA-DÍAZ, Francisco. J. ALGUACIL, Félix. A. LÓPEZ a Juan Pedro BOLÍVAR. Valorisation of waste ilmenite mud in the manufacture of sulphur polymer cement. *Journal of Environmental Management* [online]. 2013, **128**, 625–630. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2013.06.015
- [17] BERGER, Stéphane, Céline CAU DIT COUMES, Patrick LE BESCOP a Denis DAMIDOT. Stabilization of ZnCl₂-containing wastes using calcium sulfoaluminate cement: Cement hydration, strength development and volume stability. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2011, **194**, 256–267. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2011.07.095
- [18] BEDNAŘÍK, Vratislav, Milan VONDRUŠKA a Marek KOUTNÝ. Stabilization/solidification of galvanic sludges by asphalt emulsions. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2005, **122**(1–2), 139–145. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2005.03.021

- [19] ORESCANIN, V., I. LOVRENCIC MIKELIC, R. KOLLAR, N. MIKULIC a G. MEDUNIC. Inertisation of galvanic sludge with calcium oxide, activated carbon, and phosphoric acid. *Arhiv za Higijenu Rada i Toksikologiju* [online]. 2012, **63**(3), 337–344. ISSN 0004-1254; 0004-1254. Dostupné z: doi:10.2478/10004-1254-63-2012-2171 [doi]
- [20] CIOFFI, R., M. LAVORGNA a L. SANTORO. Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge. *Journal of hazardous materials* [online]. 2002, **89**(2–3), 165–175. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00310-7
- [21] AHNER, Christine, Peter MAASS a Peter PEISSKER. *Handbook of hot-dip galvanization*. Weinheim : Wiley-VCH, 2011. ISBN 3-527-63689-7.
- [22] COBOURNESTU. *Raw & Waste Materials* [online]. 2010. Dostupné z: http://www.telford.gov.uk/downloads/file/2263/attachment_8_raw_materials_and_waste
- [23] LOBATO, Natália Cristina Candian, Edwin Auza VILLEGAS a Marcelo Borges MANSUR. Management of solid wastes from steelmaking and galvanizing processes: A brief review. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2015, **102**, 49–57 [cit. 2015-10-23]. ISSN 09213449. Dostupné z: doi:10.1016/j.resconrec.2015.05.025
- [24] KRAUS, Václav. *Povrchy a jejich úpravy*. Plzeň: Západočeská univerzita, 2000. ISBN 80-7082-668-1.
- [25] PODJUKLOVÁ, Jitka. *Speciální technologie povrchových úprav I*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 1997. ISBN 80-7078-235-8.
- [26] ASOCIACE ČESKÝCH A SLOVENSKÝCH ZINKOVEN. *Příručka žárového zinkování*. 2011. Dostupné z: <http://zarova-zinkovna.me.cz/upload/ck/files/prirucka-zaroveho-zinkovani.pdf>
- [27] MARTÍNEZ, M. Angeles, Paloma SANZ, M. Luisa RUIZ, Begoña FABRELLAS, Esteban ABAD a Josep RIVERA. Evaluation of the Spanish hot dip galvanising sector as a source of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *Chemosphere* [online]. 2008, **71**(6), 1127–34 [cit. 2016-04-28]. ISSN 0045-6535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2007.10.038
- [28] AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION. *Zinc coatings* [online]. 2011. Dostupné z: https://www.galvanizeit.org/uploads/publications/Zinc_Coatings.pdf
- [29] TRPČEVSKÁ, Jarmila, Blanka HOLKOVÁ, Jaroslav BRIANČIN, Katarína KORÁLOVÁ a Jana PIROŠKOVÁ. The pyrometallurgical recovery of zinc from the coarse-grained fraction of zinc ash by centrifugal force. *International Journal of Mineral Processing* [online]. 2015, **143**, 25–33 [cit. 2015-12-02]. ISSN 03017516. Dostupné z: doi:10.1016/j.minpro.2015.08.006

- [30] P. DELVASTO, J. A. CASAL RAMOS, O. GONZÁLEZ JORDÁN, N. C. DURÁN RODRÍGUEZ, JOAQUÍN RAMÓN DOMÍNGUEZ VARGAS, P. Moncada. Caracterización de residuos sólidos procedentes de dos procesos distintos de galvanizado en caliente por inmersión. *Revista de metalurgia* [online]. 2012, **48**(1), 33–44. Dostupné z: <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3930577>
- [31] NG, Kok Siew, Ian HEAD, Giuliano C. PREMIER, Keith SCOTT, Eileen YU, Jon LLOYD a Jhuma SADHUKHAN. A multilevel sustainability analysis of zinc recovery from wastes. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2016, **113**, 88–105 [cit. 2017-06-09]. ISSN 09213449. Dostupné z: doi:10.1016/j.resconrec.2016.05.013
- [32] WIAUX, J.-P. a J.-P. WAEFLER. Recycling zinc batteries: an economical challenge in consumer waste management. *Journal of Power Sources* [online]. 1995, **57**(1–2), 61–65 [cit. 2018-01-24]. ISSN 0378-7753. Dostupné z: doi:10.1016/0378-7753(95)02242-2
- [33] JOHN, Emsley. *An A-Z Guide to The Elements* [online]. Oxford: Oxford University Press, 2001. ISBN 0199605637. Dostupné z: doi:978-0-19-960563-7
- [34] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). *Toxicological profile for Zinc*. Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2005
- [35] STEDEFORD, T., J. DONOHUE, L. INGERMAN, M. OSIER, M. FRANSEN a A. MACDONALD. *TOXICOLOGICAL REVIEW OF ZINC AND COMPOUNDS*. 2005.
- [36] BERGER, Stéphane, Céline CAU DIT COUMES, Jean-Baptiste CHAMPENOIS, Thierry DOUILLARD, Patrick LE BESCOP, Georges AOUAD a Denis DAMIDOT. Stabilization of ZnCl₂-containing wastes using calcium sulfoaluminate cement: Leaching behaviour of the solidified waste form, mechanisms of zinc retention. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2011, **194**, 268–276 [cit. 2016-01-06]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2011.07.102
- [37] WALKER, C.H., R.M. SIBLY, S.P. HOPKIN a D.B. PEAKALL. *Principles of Ecotoxicology*. Reading: Taylor & Francis, 1996. ISBN 0-7484-0220-9.
- [38] SVOBODOVÁ, Z. *Toxikologie vodních živočichů*. Praha: Ministerstvo zemědělství a výživy ČSR, 1987.
- [39] DAMIR, Barbir, Dabić PERO a Krolo PETAR. Evaluation of leaching behavior and immobilization of zinc in cement-based solidified products. *Hemijaska industrija*. 2012, **66**(5), 781–786.
- [40] HAMILTON, Ian W. a Nigel M. SAMMES. Encapsulation of steel foundry bag house dusts in cement mortar. *Cement and Concrete Research* [online]. 1999, **29**(1), 55–61 [cit. 2018-01-25]. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(98)00169-0

- [41] HERBERT, Bruce. *Phase Change Reactions: Precipitation-Dissolution of Inorganic Species* [online]. [cit. 2018-05-04]. Dostupné z: <http://slideplayer.com/slide/9351248/>
- [42] QUINA, Margarida J., João C. M. BORDADO a Rosa M. QUINTA-FERREIRA. The influence of pH on the leaching behaviour of inorganic components from municipal solid waste APC residues. *Waste Management* [online]. 2009, **29**(9), 2483–2493. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10316/12886>
- [43] TAKENO, N. *Atlas of Eh-pH diagrams* [online]. 2005. Dostupné z: http://www.eosremediation.com/download/Chemistry/Chemical Properties/Eh_pH_Diagrams.pdf
- [44] DING, Zhi-ying, Qi-yuan CHEN, Zhou-lan YIN a Kui LIU. Predominance diagrams for Zn(II)–NH₃–Cl–H₂O system. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [online]. 2013, **23**(3), 832–840 [cit. 2017-06-13]. ISSN 10036326. Dostupné z: doi:10.1016/S1003-6326(13)62536-4
- [45] VAN DER SLOOT, H. a J. J. DIJKSTRA. *Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials: a material based or release based approach? Identical leaching mechanisms for different materials* [online]. 2004. Dostupné z: <https://www.ecn.nl/docs/society/leaching/C04060.pdf>
- [46] SHI, Caijun a A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ. Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2006, **137**(3), 1656–1663. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.008>
- [47] DESOGUS, P., P. P. MANCA, G. ORRÙ a A. ZUCCA. Stabilization–solidification treatment of mine tailings using Portland cement, potassium dihydrogen phosphate and ferric chloride hexahydrate. *Minerals Engineering* [online]. 2013, **45**, 47–54. ISSN 0892-6875. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.01.003>
- [48] GIERGICZNY, Zbigniew a Anna KRÓL. Immobilization of heavy metals (Pb, Cu, Cr, Zn, Cd, Mn) in the mineral additions containing concrete composites. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2008, **160**(2–3), 247–255 [cit. 2018-04-05]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/J.JHAZMAT.2008.03.007
- [49] SALIHOGLU, Guray, Vedat PINARLI, Nezh Kamil SALIHOGLU a Gizem KARACA. Properties of steel foundry electric arc furnace dust solidified/stabilized with Portland cement. *Journal of Environmental Management* [online]. 2007, **85**(1), 190–197 [cit. 2018-04-05]. ISSN 0301-4797. Dostupné z: doi:10.1016/J.JENVMAN.2006.09.004
- [50] QIAN, Guangren, Darren Delai SUN a Joo Hwa TAY. Immobilization of mercury and zinc in an alkali-activated slag matrix. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2003, **101**(1), 65–77 [cit. 2016-01-20]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/S0304-3894(03)00143-2

- [51] GOUGAR, M. L. D., B. E. SCHEETZ a D. M. ROY. Ettringite and C-S-H portland cement phases for waste ion immobilization: A review. *Waste Management* [online]. 1996, **16**(4), 295–303. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/S0956-053X(96)00072-4
- [52] TREZZA, Monica Adriana. Hydration study of ordinary portland cement in the presence of zinc ions. *Materials Research* [online]. 2007, **10**(4), 331–334. ISSN 1516-1439. Dostupné z: doi:10.1590/S1516-14392007000400002
- [53] STUMM, Andreas, Krassimir GARBEV, Günter BEUCHLE, Leon BLACK, Peter STEMMERMANN a Rolf NÜESCH. Incorporation of zinc into calcium silicate hydrates, Part I: formation of C-S-H(I) with C/S=2/3 and its isochemical counterpart gyrolite. *Cement and Concrete Research* [online]. 2005, **35**(9), 1665–1675. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/j.cemconres.2004.11.007
- [54] QIAN, Guangren, Yali CAO, Pengcheong CHUI a Joohwa TAY. Utilization of MSWI fly ash for stabilization/solidification of industrial waste sludge. *Journal of hazardous materials* [online]. 2006, **129**(1–3), 274–81 [cit. 2015-06-18]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2005.09.003
- [55] ERDEM, Mehmet a Arzu ÖZVERDI. Environmental risk assessment and stabilization/solidification of zinc extraction residue: II. Stabilization/solidification. *Hydrometallurgy* [online]. 2011, **105**(3–4), 270–276 [cit. 2018-04-05]. ISSN 0304-386X. Dostupné z: doi:10.1016/J.HYDROMET.2010.10.014
- [56] SRIVASTAVA, Shefali, Rubina CHAUDHARY a Divya KHALE. Influence of pH, curing time and environmental stress on the immobilization of hazardous waste using activated fly ash. *Journal of hazardous materials* [online]. 2008, **153**(3), 1103–9 [cit. 2016-04-18]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.065
- [57] FERNÁNDEZ PEREIRA, C., Y. LUNA, X. QUEROL, D. ANTENUCCI a J. VALE. Waste stabilization/solidification of an electric arc furnace dust using fly ash-based geopolymers. *Fuel* [online]. 2009, **88**(7), 1185–1193 [cit. 2015-05-09]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2008.01.021
- [58] JANG, A. a In. S. KIM. Solidification and stabilization of Pb, Zn, Cd and Cu in tailing wastes using cement and fly ash. *Minerals Engineering* [online]. 2000, **13**(14–15), 1659–1662 [cit. 2016-02-09]. ISSN 08926875. Dostupné z: doi:10.1016/S0892-6875(00)00151-5
- [59] MOON, DeokHyun, Ju-Ry LEE, Dennis G. GRUBB a Jeong-Hun PARK. An assessment of Portland cement, cement kiln dust and Class C fly ash for the immobilization of Zn in contaminated soils. *Environmental Earth Sciences* [online]. 2010, **61**(8), 1745–1750. ISSN 1866-6280. Dostupné z: doi:10.1007/s12665-010-0596-1

- [60] WANG, Yaguang, Fenglan HAN a Jingqiu MU. Solidification/stabilization mechanism of Pb(II), Cd(II), Mn(II) and Cr(III) in fly ash based geopolymers. *Construction and Building Materials* [online]. 2018, **160**, 818–827 [cit. 2018-03-19]. ISSN 0950-0618. Dostupné z: doi:10.1016/J.CONBUILDMAT.2017.12.006
- [61] BEDNAŘÍK, Vratislav, Milan VONDRUŠKA, Marek ŠILD a Eva VONDRUŠKOVÁ. Characterization of Products from Fluidized-Bed Combustion of Coal. *Journal of the Air & Waste Management Association* [online]. 2000, **50**(11), 1920–1928. ISSN 1096-2247. Dostupné z: doi:10.1080/10473289.2000.10464232
- [62] KNOLL, Kristin L. a Christina BEHR-ANDRES. Fluidized-Bed-Combustion Ash for the Solidification and Stabilization of a Metal-Hydroxide Sludge. *Journal of the Air & Waste Management Association* [online]. 1998, **48**(1), 35–43. Dostupné z: doi:10.1080/10473289.1998.10463668
- [63] VONDRUŠKA, M., V. BEDNAŘÍK a M. ŠILD. Stabilization/solidification of waste ferrous sulphate from titanium dioxide production by fluidized bed combustion product. *Waste Management* [online]. 2001, **21**(1), 11–16 [cit. 2016-05-18]. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/S0956-053X(00)00075-1
- [64] PRITTS, Jesse W., Ronald D. NEUFELD a James T. COBB. Stabilization of Heavy Metal Containing Hazardous Wastes with Byproducts from Advanced Clean Coal Technology Systems. *Journal of the Air & Waste Management Association* [online]. 1999, **49**(10), 1190–1200. ISSN 1096-2247. Dostupné z: doi:10.1080/10473289.1999.10463918
- [65] FINK, Johannes Karl. *5.3 Accelerators* [online]. New Jersey: John Wiley & Sons. 2017. ISBN 978-1-119-36361-3. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt011B4JU2/additives-high-performance/accelerators>
- [66] CUISINIER, Olivier, Tangi LE BORGNE, Dimitri DENELEE a Farimah MASROURI. Quantification of the effects of nitrates, phosphates and chlorides on soil stabilization with lime and cement. *Engineering Geology* [online]. 2011, **117**(3–4), 229–235 [cit. 2016-03-22]. ISSN 00137952. Dostupné z: doi:10.1016/j.enggeo.2010.11.002
- [67] PAN, Xiaoying, Zhenguo SHI, Caijun SHI, Tung-Chai LING a Ning LI. A review on surface treatment for concrete – Part 2: Performance. *Construction and Building Materials* [online]. 2017, **133**, 81–90. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.11.128
- [68] BIRNIN-YAURI, A. U. a F. P. GLASSER. Friedel's Salt, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{Cl},\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Its solid solution and their role in chloride binding. *Cement and Concrete Research* [online]. 1998, **28**(12), 1713–1723. ISSN 00088846. Dostupné z: doi:10.1016/S0008-8846(98)00162-8
- [69] MODMOLTIN, C. a P. VOOTTIPRUEX. Influence of salts on strength of

- cement-treated clays. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers - Ground Improvement* [online]. 2009, **162**(1), 15–26. Dostupné z: doi:10.1680/grim.2009.162.1.15
- [70] NZIHOU, Ange a Patrick SHARROCK. Calcium phosphate stabilization of fly ash with chloride extraction. *Waste Management* [online]. 2002, **22**(2), 235–239 [cit. 2016-01-13]. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/S0956-053X(01)00074-5
- [71] FINK, Johannes Karl. 5.9.2 *Chloride Ion Scavenging* [online]. New Jersey: John Wiley & Sons. 2017. ISBN 978-1-119-36361-3. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt011B4KM2/additives-high-performance/chloride-ion-scavenging>
- [72] RÉMOND, S, P PIMIANTA a D P BENTZ. Effects of the incorporation of Municipal Solid Waste Incineration fly ash in cement pastes and mortars: I. Experimental study. *Cement and Concrete Research* [online]. 2002, **32**(2), 303–311. ISSN 0008-8846. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00674-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00674-3)
- [73] POLETTINI, A., R. POMI, P. SIRINI a F. TESTA. Properties of Portland cement — stabilised MSWI fly ashes. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2001, **88**(1), 123–138. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00292-8](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00292-8)
- [74] SASTRI, Vinny R. 9 – Other Polymers: Styrenics, Silicones, Thermoplastic Elastomers, Biopolymers, and Thermosets. In: *Plastics in Medical Devices* [online]. 2014, s. 215–261. ISBN 9781455732012. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-4557-3201-2.00009-4
- [75] FORREST, Martin. 3.2 *Silicone Products for Food Contact Applications* [online]. Shrewsbury: Smithers Rapra Technology. 2009. ISBN 978-1-84735-414-3. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt006MUQG3/food-contact-materials/silicone-products-food>
- [76] LORENZ, Günter a Andreas KANDELBAUER. 14 – Silicones. In: *Handbook of Thermoset Plastics* [online]. 2014, s. 555–575. ISBN 9781455731077. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-4557-3107-7.00014-2
- [77] ROSEN, Meyer R. 4.2.3.16.5 *Summary of Silicone Polymer Behavior* [online]. Palm Springs: Chemical Publishing Company Inc. 2015. ISBN 978-0-8206-01779. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010X6FE1/harrys-cosmeticology/silicone-f-summary-polymer>
- [78] MAYER, Hans. The chemistry and properties of silicone resins: network formers (in paints and renders). *Pigment & Resin Technology* [online]. 1998, **27**(6), 364–373. ISSN 0369-9420. Dostupné z: doi:10.1108/03699429810246953
- [79] MLEZIVA, J. *Polymery : výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha:

- Sobotáles, 1993. ISBN 8090157041.
- [80] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. 2ed. Praha: VŠCHT Praha, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [81] DOE. *Stabilize High Salt Content Waste Using Polysiloxane Stabilization, DOE/EM-0474* [online]. 1999. Dostupné z: <https://frtr.gov/costperformance/pdf/itsr2045.pdf>
- [82] COLAS, André a Jim CURTIS. 7 – Silicones. In: *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices* [online]. 2013, s. 131–143. ISBN 9780323228053. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-22805-3.00007-4
- [83] YOSHIDA, Steven H., Shanna SWAN, Suzanne S. TEUBER a M. Eric GERSHWIN. Silicone breast implants: Immunotoxic and epidemiologic issues. *Life Sciences* [online]. 1995, **56**(16), 1299–1310 [cit. 2018-04-13]. ISSN 0024-3205. Dostupné z: doi:10.1016/0024-3205(95)00081-X
- [84] BROOK, Michael A. Platinum in silicone breast implants. *Biomaterials* [online]. 2006, **27**(17), 3274–3286 [cit. 2018-04-13]. ISSN 0142-9612. Dostupné z: doi:10.1016/J.BIOMATERIALS.2006.01.027
- [85] POCIUS, A. V. 8.12 - Adhesives and Sealants A2 - Matyjaszewski, Krzysztof. In: Martin B T - *Polymer Science: A Comprehensive Reference* MÖLLER, ed. [online]. Amsterdam: Elsevier, 2012, s. 305–324. ISBN 978-0-08-087862-1. Dostupné z: doi:<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00210-7>
- [86] GOODMAN, Sidney H. a Dodiuk. HANNA. *Handbook of thermoset plastics*. Chadds Ford: William Andrew, 2014. ISBN 9781455731077.
- [87] DE BUYL, François. Silicone sealants and structural adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* [online]. 2001, **21**(5), 411–422. ISSN 01437496. Dostupné z: doi:10.1016/S0143-7496(01)00018-5
- [88] LABOURIAU, Andrea, Tom ROBISON, Linda MEINCKE, Debra WROBLESKI, Dean TAYLOR a John GILL. Aging mechanisms in RTV polysiloxane foams. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2015, **121**, 60–68. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.08.013
- [89] MILLER, Christopher M., Stephen E. DUIRK a Kevin H. GARDNER. Chromium leaching from a silicone foam-encapsulated mixed waste surrogate. *Environmental Science and Technology* [online]. 2000, **34**(3), 455–460. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es9812958
- [90] ROUETTE, Hans-Karl. *Encyclopedia of Textile Finishing* [online]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001. ISBN 978-3-540-65031-7. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpETF00001/encyclopedia-textile/encyclopedia-textile>
- [91] CHANG, Cheng-Liang, Trong-Ming DON, Howard Shih-Jen LEE a Yi-On

- SHA. Studies on the aminolysis of RTV silicone rubber and modifications of degradation products. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2004, **85**(2), 769–777. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2003.12.001
- [92] FINK, Johannes Karl. Chapter 8 – Silicones. In: *Reactive Polymers Fundamentals and Applications* [online]. 2013, s. 217–233. ISBN 9781455731497. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-4557-3149-7.00008-5
- [93] GRAIVER, D., K. W. FARMINER a R. NARAYAN. A Review of the Fate and Effects of Silicones in the Environment. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2003, **11**(4), 129–136. ISSN 1572-8900. Dostupné z: doi:10.1023/A:1026056129717
- [94] RUTHERFORD, S. W. a J. E. COONS. Water sorption in silicone foam containing diatomaceous earth. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2007, **306**(2), 228–240. ISSN 0021-9797. Dostupné z: doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2006.10.068
- [95] COLAS, André. *Silicones: Preparation, Properties and Performance* [online]. 2005 [cit. 2017-02-24]. Dostupné z: https://www.dowcorning.com/content/publishedlit/01-3077.pdf
- [96] LEOW, M. E. a R. W. PHO. RTV silicone elastomers in hand prosthetics: properties, applications and techniques. *Prosthetics and orthotics international* [online]. 1999, **23**(2), 169–173. ISSN 0309-3646 (Print). Dostupné z: doi:10.3109/03093649909071629
- [97] BAŽANT, V., V. CHVALOVSKÝ, J. RATHOUSKY a M. SCHATZ. *Technické použití silikonů*. Praha: SNTL, 1959.
- [98] ZHU, Jiqing, Shaopeng WU, Jinjun ZHONG a Dongming WANG. Investigation of asphalt mixture containing demolition waste obtained from earthquake-damaged buildings. *Construction and Building Materials* [online]. 2012, **29**, 466–475. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.09.023
- [99] CHEN, Zongwu, Shaopeng WU, Yue XIAO, Wenbo ZENG, Mingwei YI a Jiuming WAN. Effect of hydration and silicone resin on Basic Oxygen Furnace slag and its asphalt mixture. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2016, **112**, 392–400 [cit. 2018-03-01]. ISSN 0959-6526. Dostupné z: doi:10.1016/J.JCLEPRO.2015.09.041
- [100] PAN, Xiaoying, Zhenguo SHI, Caijun SHI, Tung-Chai LING a Ning LI. A review on concrete surface treatment Part I: Types and mechanisms. *Construction and Building Materials* [online]. 2017, **132**, 578–590. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.12.025
- [101] PATTERSON, James. Silicone Resins...Use in Protective and Decorative Finishes. *Industrial & Engineering Chemistry* [online]. 1947, **39**(11), 1376–1379. ISSN 0019-7866. Dostupné z: doi:10.1021/ie50455a602
- [102] CHANG, H. Oh. *Hazardous and radiocative waste treatment technologies*

- handbook*. Boca Raton: CRC Press, 2001. ISBN 0-8493-9586-0.
- [103] NOYES, Robert. *4.2.1 Thermoplastic Microencapsulation* [online]. New Jersey: William Andrew Publishing/Noyes. 1994. ISBN 978-0-8155-1343-8. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt003V3T91/unit-operations-in-environmental/thermoplastic-microencapsulation>
- [104] SINGH, D., A. S. WAGH, M. TLUSTOCHOWICZ a S. Y. JEONG. Phosphate ceramic process for macroencapsulation and stabilization of low-level debris wastes. *Waste Management* [online]. 1998, **18**(2), 135–143 [cit. 2018-01-31]. ISSN 0956-053X. Dostupné z: doi:10.1016/S0956-053X(98)00018-X
- [105] EN 1504-2:2004. *Products and systems for the protection and repair of concrete structures - Definitions, requirements, quality control and evaluation of conformity - Part 2: Surface protection systems for concrete*. 2006
- [106] VESELÝ, P. a K. BEZKOČKA. Pojiva na bázi polysiloxanů pro tepelně odolné nátěrové hmoty. *Povrchové úpravy*. 2008, **3**, 5.
- [107] LEHR, Jay, Jack KEELEY a Janet LEHR. *Water Encyclopedia, Volumes 1-5 - 1.4.51 Solidification/Stabilization of Hazardous Solid Wastes* [online]. New Jersey: John Wiley & Sons. 2005. ISBN 978-0-471-44164-9. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/khtml/id:kt003ZE7N5/water-encyclopedia-volumes/solidification-stabilization>
- [108] POLÍVKA, P., M. KISELOVÁ a J. DYMAČKOVÁ. Možnosti použití polysiloxanů pro technologii solidifikace radioaktivních sorbentů. In: *Týden výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí* [online]. 2015, s. 4. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2015/index.html>
- [109] POLÍVKA, P. a M. KISELOVÁ. Rozšířené možnosti použití polysiloxanů pro solidifikaci radioaktivních sorbentů. In: *Týden výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí* [online]. Hustopeče: Třetí ruka, 2014, s. 12. Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2014/dokumenty/anotace/248.pdf>
- [110] CHAN M., MAHALINGAM R., AGAMUTHU P. - Solidification and Stabilization of Asbestos Brake Lining Dust Using Polymeric Resins. - *Environmental Engineering Science* [online]. 2000, **17**(4), 203. ISSN - 1092-8758. Dostupné z: doi:- 10.1089/10928750050137543
- [111] VIPULANANDAN, C. a S. KRISHNAN. Solidification/stabilization of phenolic waste with cementitious and polymeric materials. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 1990, **24**(2–3), 123–136 [cit. 2018-04-13]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/0304-3894(90)87004-2
- [112] MASSARDIER, V., P. MOSZKOWICZ a M. TAHA. FLY ASH STABILIZATION-SOLIDIFICATION USING POLYMER-CONCRETE DOUBLE MATRICES. *European Polymer Journal* [online]. 1997, **33**(7), 1081–1086 [cit. 2015-06-23]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/S0014-3057(96)80250-3

- [113] ANDĚL, P. *Ekotoxikologie, bioindikace a biomonitoring*. 1st ed. Liberec: Evernia, s.r.o., 2011. ISBN 978-80-903787-9-7.
- [114] MONTAÑÉS, M. T., R. SÁNCHEZ-TOVAR a M. S. ROUX. The effectiveness of the stabilization/solidification process on the leachability and toxicity of the tannery sludge chromium. *Journal of Environmental Management* [online]. 2014, **143**(3), 71–79. ISSN 10958630. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2014.04.026
- [115] SUKANDAR, Tri PADMI, Masaru TANAKA a Isao AOYAMA. Chemical stabilization of medical waste fly ash using chelating agent and phosphates: Heavy metals and ecotoxicity evaluation. *Waste management (New York, N.Y.)* [online]. 2009, **29**(7), 2065–70 [cit. 2016-03-31]. ISSN 0956-053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2009.03.005
- [116] TSIRIDIS, V., M. PETALA, P. SAMARAS, S. HADJISPYROU, G. SAKELLAROPOULOS a A. KUNGOLOS. Interactive toxic effects of heavy metals and humic acids on *Vibrio fischeri*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2006, **63**(1), 158–167 [cit. 2018-01-24]. ISSN 0147-6513. Dostupné z: doi:10.1016/J.ECOENV.2005.04.005
- [117] SECO, José I., Constantino FERNÁNDEZ-PEREIRA a José VALE. A study of the leachate toxicity of metal-containing solid wastes using *Daphnia magna*. *Ecotoxicology and environmental safety* [online]. 2003, **56**(3), 339–350. ISSN 0147-6513. Dostupné z: doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0147-6513(03)00102-7
- [118] PEREIRA, Constantino F., Miguel RODRÍGUEZ-PIÑERO a José VALE. Solidification/stabilization of electric arc furnace dust using coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2001, **82**(2), 183–195 [cit. 2016-03-31]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/S0304-3894(00)00359-9
- [119] SILVA, Marcos A. R., Renan C. TESTOLIN, Alcione P. GODINHO-CASTRO, Albertina X. R. CORRÊA a Claudemir M. RADETSKI. Environmental impact of industrial sludge stabilization/solidification products: chemical or ecotoxicological hazard evaluation? *Journal of hazardous materials* [online]. 2011, **192**(3), 1108–13 [cit. 2015-06-19]. ISSN 1873-3336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2011.06.019
- [120] Vyhláška č. 294/2005 Sb., vyhláška o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady [online]. [cit. 2017-03-02]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2005-294>
- [121] Vyhláška č. 94/2016 Sb., vyhláška o hodnocení nebezpečných vlastností odpadů [online]. [cit. 2018-03-06]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2016-94/zneni-20160401#p12-1>
- [122] ČSN EN 14735. *Charakterisace odpadů - Příprava vzorků odpadu pro testy ekotoxicity*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2007.

- [123] ČSN EN ISO 7346-2. *Jakost vod - Stanovení akutní letální toxicity látek pro sladkovodní ryby*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1999.
- [124] ČSN EN ISO 6341. *Kvalita vod - Zkouška inhibice pohyblivosti Daphnia magna Straus (Cladocera, Crustacea) - Zkouška akutní toxicity*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013.
- [125] ČSN EN ISO 8692. *Kvalita vod - Zkouška inhibice růstu sladkovodních zelených řas*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.
- [126] KŘENEK, L. Metodický pokyn ke stanovení ekotoxicity odpadů. *Věstník ministerstva životního prostředí*. 2007, 28.
- [127] PERSOONE, Guido, Blahoslav MARSALEK, Irina BLINOVA, Andrea TOROKNE, Dzidra ZARINA, Levonas MANUSADZIANAS, Grzegorz NALECZ-JAWECKI, Lucica TOFAN, Nadejda STEPANOVA, Livia TOTHOVA a Boris KOLAR. A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters. *Environmental toxicology* [online]. 2003, **18**(6), 395–402. ISSN 1520-4081 (Print). Dostupné z: doi:10.1002/tox.10141
- [128] LAPA, N., R. BARBOSA, J. MORAIS, B. MENDES, J. MÉHU a J. F. SANTOS OLIVEIRA. Ecotoxicological assessment of leachates from MSWI bottom ashes. *Waste Management* [online]. 2002, **22**(6), 583–593 [cit. 2016-02-02]. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/S0956-053X(02)00009-0
- [129] EUROPEAN COMMISSION. *Commission decision 2000/532/EC which establishes the European Waste List, Official Journal of the European Communities L226*. 2000
- [130] ČSN EN 196-1. *Metody zkoušení cementu - Část 1: Stanovení pevnosti*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2016.
- [131] ČSN EN 12457-4. *Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 4: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalně a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním)*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2003.
- [132] EPA. *SW-846 Test Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure* [online]. 1992. ISBN 9788578110796. Dostupné z: doi:10.1017/CBO9781107415324.004
- [133] ANSI/ANS-16.1. *American National Standard Measurement of the Leachability of Solidified Low-Level Radioactive Wastes by a Short-Term Test Procedure*. American Nuclear Society. 2003.
- [134] ASTM, Standard Test. *Standard Test Methods for Filterable Matter (Total*

- Dissolved Solids) and Nonfilterable Matter (Total Suspended Solids) in Water* [online]. 2013. Dostupné z: doi:10.1520/D5907-10.2
- [135] ASTM D5660-96. *Standard Test Method for Assessing the Microbial Detoxification of Chemically Contaminated Water and Soil Using a Toxicity Test with a*. 2004
- [136] ČSN EN ISO 11348-3. *Jakost vod - Stanovení inhibičního účinku vzorků vod na světelnou emisi Vibrio fisheri (Zkouška na luminiscenčních bakteriích) - Část 3: Metoda s lyofilizovanými bakteriemi*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2000.
- [137] CAMFRLOVÁ, T. *Testování ekotoxicity solidifikovaného odpadu*. Zlín, 2017. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati.
- [138] VERA CANDIOTI, Luciana, María M. DE ZAN, María S. CÁMARA a Héctor C. GOICOECHEA. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta* [online]. 2014, **124**, 123–138. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2014.01.034
- [139] BEZERRA, Marcos Almeida, Ricardo Erthal SANTELLI, Eliane Padua OLIVEIRA, Leonardo Silveira VILLAR a Luciane Amélia ESCALEIRA. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* [online]. 2008, **76**(5), 965–977. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2008.05.019
- [140] LEONARD, Sunday A. a Julia A. STEGEMANN. Stabilization/solidification of petroleum drill cuttings. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2010, **174**(1–3), 463–472 [cit. 2018-04-20]. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/J.JHAZMAT.2009.09.075
- [141] KAPLAN INCE, Olcay, Muharrem INCE, Vahap YONTEN a Ali GOKSU. A food waste utilization study for removing lead(II) from drinks. *Food Chemistry* [online]. 2017, **214**, 637–643 [cit. 2018-04-20]. ISSN 0308-8146. Dostupné z: doi:10.1016/J.FOODCHEM.2016.07.117
- [142] JIMIDAR, M., B. BOURGUIGNON a D.L. MASSART. Application of Derringer's desirability function for the selection of optimum separation conditions in capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A* [online]. 1996, **740**(1), 109–117 [cit. 2018-04-25]. ISSN 0021-9673. Dostupné z: doi:10.1016/0021-9673(96)00110-0
- [143] ČERNOTOVÁ, A. *Regenerace zinku z odpadu ze žárového zinkování* [online]. Zlín, 2016. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati. Dostupné z: doi:http://hdl.handle.net/10563/38065
- [144] BRILL, T. B. Synthesis of Complex Halides of Group-IIB. In: *Inorganic Reactions and Methods* [online]. Michigan: John Wiley & Sons, Inc., 1991, s. 152–157. ISBN 9780470145180. Dostupné z: doi:10.1002/9780470145180.ch94
- [145] HOUSECROFT, Catherine E. a Alan G. SHARPE. *Anorganická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2014. ISBN 978-80-7080-

- 872-6.
- [146] DUIRK, Stephen a Christopher M MILLER. Encapsulation of Nitrate Salts Using Vinylmethylpolysiloxane. In: D William TEDDER a Frederick G POHLAND, eds. *Emerging Technologies in Hazardous Waste Management 8* [online]. Boston, MA: Springer US, 2002, s. 199–206. ISBN 978-0-306-46921-3. Dostupné z: doi:10.1007/0-306-46921-9_17
- [147] KOGBARA, Reginald B., Abir AL-TABBAA, Yaolin YI a Julia A. STEGEMANN. pH-dependent leaching behaviour and other performance properties of cement-treated mixed contaminated soil. *Journal of Environmental Sciences* [online]. 2012, **24**(9), 1630–1638 [cit. 2016-08-03]. ISSN 10010742. Dostupné z: doi:10.1016/S1001-0742(11)60991-1
- [148] WANG, Feng-he, Fan ZHANG, Ya-jun CHEN, Jay GAO a Bin ZHAO. A comparative study on the heavy metal solidification / stabilization performance of four chemical solidifying agents in municipal solid waste incineration fly ash. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2015, **300**, 451–458. ISSN 0304-3894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2015.07.037
- [149] Zákon č. 185/2001 Sb., zákon o odpadech a o změně některých dalších zákonů (zákon o odpadech) [online]. [cit. 2018-04-25]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-185#Sum>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
ANOVA	Analýza rozptylu
ANSI	Americký národní standartizační institut
ASTM	Americká společnost pro zkoušení a materiály
BDAT	Best Demonstrated Available Technology
CSA	Vápenato-sulfoaluminátové cementy
CSH	Kalcium-silikátový hydrát
ČSN	Česká státní norma
DOE	Design of experiment – plán experimentu
EC ₅₀	Efektivní koncentrace
EN	Evropská norma
HDMS	Hexamethyldisiloxan
IC ₅₀	Inhibiční koncentrace
ISO	Mezinárodní organizace pro standartizaci
LC ₅₀	Letální koncentrace
MRO	Vícenásobná optimalizace
PDMS	Polymethyldisiloxan
PVC	Polyvinylchlorid
RTV	Sílikon vytvrzující při pokojové teplotě
RS	Response surface – plocha odezvy
RL ₁₀₅	Rozpuštěné látky stanovené při 105 °C
S/S	Stabilizace/solidifikace
SPC	Polymerní cement obsahující síru
TCLP	Toxicity characteristic leaching procedure
TU	Toxická jednotka
XRD	Rentgenová difrakce

XRF Rentgenová fluorescence
US-EPA Americká agentura pro ochranu prostředí
 γ měrná vodivost

SEZNAM TABULEK

Tab. 1.1 Funkční jednotky silikonů [77].....	18
Tab. 3.1 Chemické složení testovaných hydraulických pojiv (hm.%)	29
Tab. 3.2 Základní charakteristika silikonových pojiv.....	30
Tab. 4.1 Stanovené základní parametry testovaného odpadu.....	41
Tab. 4.2 Stanovené parametry ve vodném výluhu zinkového odpadu a limity pro III. vyluhovací třídu	42
Tab. 4.3 Stanovené parametry ve vyluzích testovaných pojiv	43
Tab. 4.4 Stanovené parametry u nejlepších solidifikačních směsí z hlediska koncentrace zinku ve výluhu.....	44
Tab. 4.5 Stanovené parametry u optimálních směsí ošetřených nátěry.....	60
Tab. 4.6 Stanovené hodnoty retence u solidifikátů připravených pomocí hydraulických pojiv.....	68
Tab. 4.7 Vypočítané hodnoty retence chloridů pro solidifikáty připravené z hydraulických pojiv.....	71
Tab. 4.8 Vypočítané hodnoty retence pro koncentraci rozpuštěných látek u solidifikátů připravených z hydraulických pojiv	72
Tab. 4.9 Stanovené parametry u solidifikátů připravených v prvním kroku stabilizace/solidifikace	74
Tab. 4.10 Stanovené parametry u solidifikátů připravených v druhém kroku stabilizace/solidifikace	75
Tab. 4.11 Stanovené hodnoty ekotoxicity pro testovaná pojiva.....	84
Tab. 4.12 Stanovené hodnoty ekotoxicity pro vybrané solidifikáty.....	85

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1.1: Technologický proces žárového zinkování [28]</i>	<i>12</i>
<i>Obr. 1.2: Rozpustnost sloučenin zinku v závislosti na pH [41].....</i>	<i>14</i>
<i>Obr. 1.3: E-pH diagram v systému Zn-O-H za podmínek: $\Sigma\text{Zn} = 10^{-10} \text{ mol.kg}^{-1}$, 298,15 K, 105 Pa [43]</i>	<i>15</i>
<i>Obr. 1.4: Schéma jednotky silikonového polymeru</i>	<i>18</i>
<i>Obr. 1.5: Kondenzační reakce jednosložkových tmelů [82].....</i>	<i>19</i>
<i>Obr. 1.6: Kondenzační reakce dvousložkového polymeru [82]</i>	<i>20</i>
<i>Obr. 1.7: Příklad struktury silikonové pryskyřice [78]</i>	<i>22</i>
<i>Obr. 1.8: Chemická struktura solidifikované silikonové pryskyřice [98]</i>	<i>22</i>
<i>Obr. 1.9: Chemická reakce mezi silikonovým polymerem a povrchem solidifikátu [100].....</i>	<i>23</i>
<i>Obr. 4.1: XRF spektrum testovaného odpadu.....</i>	<i>40</i>
<i>Obr. 4.2: Rentgenový difraktogram testovaného odpadu.....</i>	<i>41</i>
<i>Obr. 4.3: Závislost koncentrace zinku na obsahu cementu ve směsi.....</i>	<i>45</i>
<i>Obr. 4.4: Paretovy diagramy pro koncentraci zinku (a), chloridů (b) a rozpuštěných látek (c) ve výluhu v závislosti na obsahu vody (A) a cementu (B)</i>	<i>46</i>
<i>Obr. 4.5: Závislost koncentrace chloridů na obsahu cementu ve směsi.....</i>	<i>47</i>
<i>Obr. 4.6: Závislost koncentrace rozpuštěných látek na obsahu cementu.....</i>	<i>48</i>
<i>Obr. 4.7: Srovnání rentgenového difraktogramu odpadu a cementového solidifikátu.....</i>	<i>49</i>
<i>Obr. 4.8: Závislost koncentrace zinku ve výluhu na obsahu popílku ve směsi... </i>	<i>50</i>
<i>Obr. 4.9: Paretovy diagramy pro koncentraci zinku (a), chloridů (b) a rozpuštěných látek (c) ve výluhu v závislosti na obsahu vody (A) a popílku (B) </i>	<i>51</i>
<i>Obr. 4.10: Závislost koncentrace chloridů na obsahu popílku ve směsi.....</i>	<i>52</i>
<i>Obr. 4.11: Závislost koncentrace rozpuštěných látek na obsahu popílku ve směsi</i>	<i>53</i>

<i>Obr. 4.12: Závislost koncentrace zinku na obsahu fluidního popílku ve směsi..</i>	54
<i>Obr. 4.13: Paretovy diagramy pro koncentraci zinku (a), chloridů (b) a rozpuštěných látek (c) ve výluhu v závislosti na obsahu vody (A) a fluidního popílku (B).....</i>	54
<i>Obr. 4.14: Závislost koncentrace chloridů na obsahu fluidního popílku ve směsi</i>	55
<i>Obr. 4.15: Závislost koncentrace rozpuštěných látek na obsahu fluidního popílku ve směsi</i>	56
<i>Obr. 4.16: Srovnání rentgenového difraktogramu odpadu a solidifikátu připraveného z fluidního popílku</i>	57
<i>Obr. 4.17: Plocha odezvy (RS) na obsah pojiva a vody u cementových solidifikátů</i>	58
<i>Obr. 4.18: Plocha odezvy (RS) na obsah pojiva a vody u odpadu solidifikovaného fluidním popílkem.....</i>	58
<i>Obr. 4.19: Závislost koncentrace zinku (logaritmické měřítko) ve výluhu na obsahu kondenzačních silikonových polymerů ve směsi.....</i>	61
<i>Obr. 4.20: Závislost koncentrace chloridů (logaritmické měřítko) ve výluhu na obsahu kondenzačních silikonových polymerů ve směsi.....</i>	62
<i>Obr. 4.21: Závislost koncentrace rozpuštěných látek (logaritmické měřítko) na obsahu kondenzačních silikonových polymerů ve směsi.....</i>	63
<i>Obr. 4.22: Srovnání rentgenového difraktogramu odpadu a solidifikátu obsahující pojivo RTV 20.....</i>	64
<i>Obr. 4.23: Závislost koncentrace zinku (logaritmické měřítko) ve výluhu na obsahu adičních silikonových polymerů ve směsi.....</i>	65
<i>Obr. 4.24: Závislost koncentrace chloridů (logaritmické měřítko) ve výluhu na obsahu adičních silikonových polymerů ve směsi.....</i>	66
<i>Obr. 4.25: Závislost koncentrace rozpuštěných látek (logaritmické měřítko) ve výluhu na obsahu adičních silikonových polymerů ve směsi.....</i>	67

<i>Obr. 4.26: Závislost retence zinku na obsahu pojiva ve směsi pro solidifikáty obsahující silikonové polymery.....</i>	<i>69</i>
<i>Obr. 4.27: Závislost retence chloridů na obsahu pojiva ve směsi pro solidifikáty obsahující silikonové polymery.....</i>	<i>70</i>
<i>Obr. 4.28: Závislost retence rozpuštěných látek na obsahu pojiva ve směsi pro solidifikáty připravené ze silikonových polymerů.....</i>	<i>73</i>
<i>Obr. 4.29: Závislost koncentrace zinku ve výluhu na hodnotě pH.....</i>	<i>77</i>
<i>Obr. 4.30: Závislost koncentrace zinku na hodnotách pH výluhů pro solidifikáty připravené ze silikonových polymerů.....</i>	<i>78</i>
<i>Obr. 4.31: Závislost koncentrace zinku na čase vyluhování pro odpad solidifikovaný pomocí silikonových polymerů.....</i>	<i>80</i>
<i>Obr. 4.32: Závislost koncentrace zinku ve výluhu na čase vyluhování pro odpad solidifikovaný pomocí hydraulických pojiv a dvoustupňové S/S.....</i>	<i>82</i>
<i>Obr. 4.33: Porovnání rentgenových difraktogramů bílé sraženiny a odpadu....</i>	<i>83</i>

PŘEHLED PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI

Příspěvky v mezinárodních časopisech s impakt faktorem

S. Vinter, M.T. Montanes, V. Bednarik, P. Hrivnova: Stabilization/solidification of hot dip galvanizing ash using different binders, *J. Hazard. Mater.* 320 (2016) 105–113. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.023>
(7 citací k 11.7.2018)

Příspěvky v mezinárodních časopisech bez impakt faktoru

S. Vinter, V. Bednarik: Commercially produced silicone polymers as a possible binder of Hazardous wastes, *Inz. Miner.* 15 (2014) 79–82.

S. Vinter, V. Bednarik: Stabilization/solidification of zinc containing sludge using Portland cement, *Waste Forum.* 4 (2017) 254-266.

Příspěvky v národních časopisech bez impakt faktoru

V. Bednarik, **S. Vinter**, D. Nohalova: Stabilization / solidification of selenium-containing waste, *Waste Forum.* 1 (2015) 4–10.

Příspěvky ve sbornících z konferencí:

VINTER, S., Bednarik, V., Stabilizace/solidifikace nebezpečných odpadů pomocí silikonových polymerů. V: *Sborník konference TVIP 2014 – Týden vědy a inovací pro praxi a životní prostředí, Hustopeče, 23-25 duben, 2014*. Praha: CEMC, České ekologické centrum, 2014.

VINTER, S., Bednarik, V., Stabilization and solidification of hazardous wastes using silicone polymers. V: *18th Conference on Environment and Mineral Processing*, Ostrava: VŠB Technical University of Ostrava, 2014. s. 187-190. ISBN: 978-80-248-3426-9

CURRICULUM VITAE

Osobní údaje:

Jméno a příjmení: Ing. Štěpán Vinter

Datum narození: 29.1.1987

Kontaktní adresa: Brigádnická 632, 763 02, Zlín-Malenovice

E-mail: s.vinter@centrum.cz

Dosažené vzdělání:

2013 – dosud *Doktorské studium*

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Obor: Chemie a technologie materiálů

2009 – 2011 *Navazující magisterské studium*

Univerzita: Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Obor: Inženýrství ochrany životního prostředí

Získaný titul: Ing.

2006 – 2009 *Bakalářské studium*

Masarykova univerzita v Brně

Fakulta chemická

Obor: Chemie

Získaný titul: Bc.

Pracovní zkušenosti:

9-12/2014 Pracovní stáž – Ingeniería Electroquímica y Corrosión.
Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Universitat
Politécnica de Valencia, Spain.

Téma: Stabilizace/solidifikace odpadu ze žárového zinkování

Znalosti:

Jazykové znalosti:

Angličtina – dosažená úroveň C1 (First certificate of english), španělština –
dosažená úroveň A2

Počítačové znalosti – pokročilý uživatel: MS Windows, MS Office (Excel,
Word, PowerPoint), Adobe Photoshop

Řidičský průkaz: sk. B

Odborná příprava a zkušenosti:

Řešené projekty:

IGA/FT/2014/005

Pokročilé chemické a biochemické metody v ochraně životního prostředí

IGA/FT/2015/012

Výzkum procesů ovlivňujících kvalitu potravin a stav životního prostředí

IGA/FT/2016/012

Výzkum procesů ke zlepšení stavu životního prostředí a kvality potravin

IGA/FT/2017/003

Možnosti snížení výskytu nežádoucích látek v potravinách a v životním prostředí

Během doktorandského studia konzultant 3 diplomových prací a 3 bakalářských prací

PŘÍLOHY

Příloha A

Tab. 1 Stanovené parametry pro solidifikáty připravené z portlandského cementu

Solidifikační směs	pH [1]	C_{RL105} [g.l⁻¹]	C_{Zn} [g.l⁻¹]	C_{Cl-} [g.l⁻¹]
P1-19-10	7,0	36,2	0,224	13,7
P1-19-20	8,8	37,3	0,051	12,4
P1-19-30	9,5	33,1	0,151	10,1
P1-19-40	10,0	31,0	0,671	7,32
P1-24-10	7,1	26,3	0,942	9,70
P1-24-20	8,8	32,8	0,059	11,0
P1-24-30	9,7	29,4	0,075	8,82
P1-24-40	10,3	27,9	0,594	7,50
P1-29-10	7,1	29,0	0,604	9,61
P1-29-20	8,1	27,3	0,440	10,1
P1-29-30	8,8	30,0	0,402	9,11
P1-29-40	9,2	25,2	0,288	7,21
P1-34-10	7,2	29,0	0,480	9,70
P1-34-20	8,4	28,7	0,493	9,26
P1-34-30	9,1	24,5	0,161	7,94
P1-34-40	9,4	23,9	0,156	7,94

Tab. 2 Stanovené parametry pro solidifikáty připravené z popílku

Solidifikační směs	pH [1]	C_{RL105} [g.l⁻¹]	C_{Zn} [g.l⁻¹]	C_{Cl-} [g.l⁻¹]
P2-10-10	6,8	36,1	0,552	10,6
P2-10-20	6,8	35,2	0,584	10,1
P2-10-30	6,8	29,3	0,618	8,80
P2-10-40	7,0	22,7	0,653	12,4
P2-20-10	7,0	37,4	2,20	11,0
P2-20-20	7,0	29,4	1,86	10,1
P2-20-30	7,0	26,1	1,75	7,50
P2-20-40	7,4	25,4	0,990	10,6
P2-30-10	7,1	31,5	1,90	10,6
P2-30-20	7,2	24,6	1,36	10,1
P2-30-30	7,2	23,6	1,16	7,94
P2-30-40	7,4	22,0	0,753	10,1
P2-40-10	7,1	27,9	1,36	11,0
P2-40-20	7,1	18,3	1,11	10,1
P2-40-30	7,2	15,5	1,06	7,50
P2-40-40	7,1	18,6	0,985	7,10

Tab. 3 Stanovené parametry pro solidifikáty připravené z fluidního popílku

Solidifikační směs	pH [1]	C_{RL105} [g.l⁻¹]	C_{Zn} [g.l⁻¹]	C_{Cl-} [g.l⁻¹]
P3-30-20	7,6	12,7	0,471	11,9
P3-30-30	8,1	26,3	0,265	8,82
P3-30-40	8,6	17,5	0,311	7,50
P3-30-50	9,1	21,3	0,633	7,06
P3-40-20	7,2	23,3	0,306	8,82
P3-40-30	8,1	22,2	0,251	7,50
P3-40-40	8,6	16,0	0,415	10,1
P3-40-50	9,1	21,9	0,646	7,94

Příloha B

Tab. 1 Stanovené parametry pro solidifikáty připravené ze silikonového polymeru N1522

Obsah pojiva [hm.%]	pH [1]	γ [S.m⁻¹]	C_{Zn} [g.l⁻¹]	C_{Cl-} [g.l⁻¹]	C_{R105} [g.l⁻¹]
10	6,6	8,2	4,79	13,2	36,7
15	6,7	7,9	4,35	12,4	35,8
20	6,6	7,5	4,26	11,5	33,2
25	6,6	6,9	4,75	11,4	37,2
30	6,9	2,2	2,03	6,81	7,74
35	7,0	1,7	1,64	5,04	8,25
40	7,0	0,96	0,968	2,83	4,66
45	7,1	0,65	0,633	1,82	2,89
50	7,3	0,46	0,356	1,26	1,28
60	7,1	0,40	0,337	1,15	0,990
70	7,4	0,13	0,099	0,327	0,280

Tab. 2 Stanovené parametry pro solidifikáty připravené ze silikonového polymeru RTV 20

Obsah pojiva [hm.%]	pH [1]	γ [S.m⁻¹]	c_{Zn} [g.l⁻¹]	c_{Cl-} [g.l⁻¹]	c_{R105} [g.l⁻¹]
10	6,5	8,4	4,55	27,4	35,9
15	6,6	7,6	4,15	24,8	32,5
20	6,5	4,6	4,46	15,2	18,6
25	6,7	3,6	2,81	11,7	12,9
30	6,8	2,0	1,75	6,20	7,97
35	7,0	1,0	0,895	2,95	3,37
40	7,1	0,33	0,264	0,925	0,930
45	7,1	0,39	0,251	1,05	0,930
50	7,2	0,14	0,096	0,367	0,410
60	7,2	0,15	0,040	0,380	0,630
70	7,3	0,11	0,052	0,283	0,390

Tab. 3 Stanovené parametry pro solidifikáty připravené ze silikonového polymeru S9282

Obsah pojiva [hm.%]	pH [1]	γ [S.m⁻¹]	c_{Zn} [g.l⁻¹]	c_{Cl-} [g.l⁻¹]	c_{R105} [g.l⁻¹]
10	6,6	8,0	4,07	32,1	32,89
20	6,7	7,8	3,89	26,6	22,99
30	6,7	1,54	1,53	6,29	6,69
40	6,8	1,04	0,760	2,99	3,20
50	7,1	0,44	0,344	1,33	1,20

Příloha C

Tab. 1 Stanovené parametry pro solidifikáty připravené z adičních silikonových polymerů

GMS 2628					
obsah pojiva [hm.%]	pH [1]	γ [S.m⁻¹]	c_{Zn} [g.l⁻¹]	c_{Cl⁻} [g.l⁻¹]	C_{R105} [g.l⁻¹]
10	6,8	8,3	3,60	27,6	34,4
20	6,9	6,0	2,70	20,5	28,0
30	7,1	2,1	1,10	6,50	7,4
40	7,2	1,1	0,87	3,80	4,2
50	7,4	0,54	0,35	1,50	1,8
60	7,5	0,28	0,16	0,71	0,6
70	7,6	0,11	0,11	0,35	0,3
ESSIL 291/292					
obsah pojiva [hm.%]	pH [1]	γ [S.m⁻¹]	c_{Zn} [g.l⁻¹]	c_{Cl⁻} [g.l⁻¹]	C_{R105} [g.l⁻¹]
10	6,9	5,8	3,51	28,7	28,8
20	6,9	5,7	3,07	19,1	19,1
30	7,1	2,0	1,07	9,54	5,51
40	7,2	1,3	0,76	3,70	3,79
50	7,2	0,40	0,24	1,10	1,02
60	7,5	0,35	0,18	0,95	0,83
70	7,4	0,21	0,11	0,59	0,44
MMF30FG					
obsah pojiva [hm.%]	pH [1]	γ [S.m⁻¹]	c_{Zn} [g.l⁻¹]	c_{Cl⁻} [g.l⁻¹]	C_{R105} [g.l⁻¹]
10	6,9	8,4	3,70	28,1	37,0
20	6,9	7,3	3,60	25,2	24,6
30	7,1	3,0	1,60	12,0	7,7
40	7,2	1,8	1,10	5,4	4,4
50	7,2	0,72	0,52	2,2	2,2
60	7,3	0,25	0,30	1,2	1,2
70	7,2	0,23	0,16	0,64	0,72

Příloha D

Tab. 1 Hodnoty retencí polutantů u solidifikátů obsahující kondenzační silikonové polymery

N1522			
Obsah pojiva [hm.%]	Ret. Zn [%]	Ret. Cl⁻ [%]	Ret. RL₁₀₅ [%]
10	80,7	61,6	-3,0
20	80,8	62,3	-4,5
30	89,6	74,6	73,2
40	94,3	87,7	80,4
50	97,6	93,4	94,4
60	97,1	92,5	93,8
70	98,9	97,1	97,6
RTV 20			
Obsah pojiva [hm.%]	Ret. Zn [%]	Ret. Cl⁻ [%]	Ret. RL₁₀₅ [%]
10	81,4	20,3	-0,6
20	79,9	50,3	41,2
30	91,0	76,8	71,3
40	98,5	96,0	96,1
50	99,3	98,1	97,9
60	99,7	97,5	96,0
70	99,4	97,5	96,7
S9282			
Obsah pojiva [hm.%]	Ret. Zn [%]	Ret. Cl⁻ [%]	Ret. RL₁₀₅ [%]
10	82,0	6,6	7,8
20	82,2	12,9	27,5
30	91,9	76,5	75,9
40	95,1	87,0	86,5
50	97,3	93,1	93,9

Tab. 2 Hodnoty retencí polutantů u solidifikátů obsahující adiční silikonové polymery

GMS 2628			
Obsah pojiva [hm.%]	Ret. Zn [%]	Ret. Cl⁻ [%]	Ret. RL₁₀₅ [%]
10	85,6	19,7	3,7
20	86,8	33,0	11,9
30	93,7	75,7	73,2
40	94,7	83,3	82,2
50	97,5	92,4	90,8
60	98,5	95,3	96,4
70	98,6	96,9	97,3
ESSIL 291/292			
Obsah pojiva [hm.%]	Ret. Zn [%]	Ret. Cl⁻ [%]	Ret. RL₁₀₅ [%]
10	85,8	16,7	19,3
20	85,7	37,6	39,8
30	94,4	64,3	80,1
40	95,5	83,9	84,1
50	98,2	94,2	94,9
60	98,3	93,8	94,8
70	98,7	94,9	96,3
MMF30FG			
Obsah pojiva [hm.%]	Ret. Zn [%]	Ret. Cl⁻ [%]	Ret. RL₁₀₅ [%]
10	84,8	18,2	-3,6
20	83,2	17,8	22,3
30	91,5	55,3	72,4
40	93,2	76,7	81,5
50	96,1	88,7	89,1
60	97,3	92,2	92,5
70	98,1	94,4	93,9