

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

Ing. Štěpán Vinter, Ph.D.

Teze disertační práce

Teze disertační práce

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

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

Autor: Ing. Štěpán Vinter, Ph.D.  
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.  
Oponenti: doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph.D.  
Ing. Dalibor Kuchař, Ph.D.  
prof. Ing. Petr Slobodian, Ph.D.

Zlín, říjen 2018

© Ing. Štěpán Vinter, Ph.D.

Vydala **Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně** v edici **Doctoral Thesis Summary**.  
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*

Plná verze disertační práce je dostupná v Knihovně UTB ve Zlíně.

ISBN 978-80-7454-791-1

## 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

<b>ABSTRAKT</b> .....	<b>3</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>4</b>
<b>OBSAH</b> .....	<b>5</b>
<b>1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY</b> .....	<b>7</b>
<b>1.1 Metoda stabilizace/solidifikace</b> .....	<b>7</b>
<b>1.2 Stabilizace/solidifikace pomocí hydraulických pojiv</b> .....	<b>7</b>
1.2.1 Stabilizace odpadů obsahujících zinek .....	7
1.2.2 Stabilizace odpadů obsahujících chloridy .....	8
<b>1.3 Stabilizace/solidifikace pomocí silikonových polymerů</b> .....	<b>8</b>
1.3.1 Charakteristika silikonových polymerů .....	8
1.3.2 Nátěry na bázi silikonových polymerů .....	9
1.3.3 Makroenkapsulace odpadu .....	11
1.3.4 Mikroenkapsulace odpadu pomocí silikonových polymerů .....	12
<b>2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE</b> .....	<b>14</b>
<b>3. ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1 Materiál</b> .....	<b>15</b>
3.1.1 Vzorek odpadu .....	15
3.1.2 Testovaná pojiva .....	15
<b>3.2 Metody zpracování</b> .....	<b>17</b>
<b>4. VÝSLEDKY A DISKUSE</b> .....	<b>19</b>
<b>4.1 Charakterizace odpadu</b> .....	<b>19</b>
<b>4.2 Stabilizace/solidifikace pomocí hydraulických pojiv</b> .....	<b>21</b>
<b>4.3 Statistické vyhodnocení stabilizace a solidifikace</b> .....	<b>22</b>
<b>4.4 Solidifikovaný odpad s ochranným nátěrem</b> .....	<b>24</b>
<b>4.5 Solidifikace pomocí silikonových polymerů</b> .....	<b>25</b>
<b>4.7 Retence polutantů v matrici</b> .....	<b>28</b>
4.7.1 Retence zinku.....	28
4.7.2 Retence chloridů a rozpuštěných látek .....	29
<b>4.8 Dvoustupňová stabilizace/solidifikace</b> .....	<b>30</b>
4.8.1 Stabilizace/solidifikace hydraulickými pojivy .....	30
4.8.2 Stabilizace/solidifikace silikonovými polymery.....	31
<b>5. ZÁVĚR</b> .....	<b>33</b>
<b>6. PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI</b> .....	<b>35</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>36</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK</b> .....	<b>43</b>

<b>SEZNAM TABULEK A OBRÁZKŮ.....</b>	<b>44</b>
<b>PŘEHLED PUBLIKAČNÍ ČINNOSTI.....</b>	<b>45</b>
<b>CURRICULUM VITAE.....</b>	<b>46</b>

# 1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

## 1.1 Metoda stabilizace/solidifikace

Metoda stabilizace/solidifikace (S/S) se začala používat na upravování radioaktivních odpadů v 50. letech 20. století. Následně 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 [2, 3]. Pro dosažení tohoto stavu jsou využívána pojiva anebo aditiva, které odpady chemicky a fyzikálně stabilizují/solidifikují. Mezi nejčastěji používaná pojiva mohou být zařazeny cement a popílek, přičemž často používaným pojivem je i produkt z fluidního spalování uhlí [4–7]. Metodu stabilizace/solidifikace lze považovat pro značnou část nebezpečných odpadů jako nejlepší dostupnou technologii (BDAT) jejich úpravy [8, 9].

## 1.2 Stabilizace/solidifikace pomocí hydraulických pojiv

### 1.2.1 Stabilizace odpadů obsahujících zinek

V literatuře lze nalézt mnoho pokusů o S/S odpadů s obsahem zinku [10–14]. Bylo zjištěno, že zinek v různých formách ( $\text{ZnO}$  a  $\text{ZnSO}_4$ ) zpomaluje hydrataci cementu [15]. Samotná imobilizace zinku nastává několika různými mechanismy. Ve studii Qian a kol. [16] bylo prokázáno, že mechanismus inkorporace zinku do cementové matrice je způsoben výměnou  $\text{Ca}^{2+}$  iontů za  $\text{Zn}^{2+}$  ionty v molekule etringitu. Tato sloučenina obsahuje několik substitovatelných iontů ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ) [17]. Naproti tomu, v jiné studii Trezza a kol. [18] zjistili, že zinek je imobilizován hlavně hydroxidem vápenatým  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a pravděpodobně vytvořením sloučeniny  $\text{CaZn}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  během hydratace cementu [18]. Další studie navíc přitom připouští možnost vázání zinečnatých iontů  $\text{Zn}^{2+}$  pomocí kalcium-silikátového hydrátu (C-S-H gel) [19].

Mnoho prací se zabývalo také využitím popílků pro stabilizaci/solidifikaci zinkových odpadů [20–23]. 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 [22, 24]. Ve studii Moon a kol. [25] bylo zjištěno, že fáze, která fixuje zinek do solidifikátu je pravděpodobně  $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Popílků se často používají v kombinaci s jinými pojivy, jako jsou cementy nebo geopolymery, čímž je dosaženo vyšší účinnosti S/S [22, 24, 26].

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 ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$



a  $\text{CaSO}_4$ ) 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 [6, 27]. Popílek z fluidního spalování uhlí byl použit pro S/S odpadu z výroby oxidu titaničitého ( $\text{TiO}_2$ ) a kalu obsahujícího hydroxidy kovů [28, 29]. Dále byl využit na S/S kontaminované půdy z různých zdrojů znečištění, kalu vznikajícího při výrobě baterií a odpadu z pískování [30].

### 1.2.2 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 [31]. Avšak jsou známy i případy, že chloridy mohou počáteční fázi hydratace zrychlovat, a tím zvyšovat pevnost solidifikátů (např. přídavek chloridu vápenatého do solidifikační směsi) [32, 33]. V solidifikátech je primárním transportním mechanismem chloridů difúze [34]. Jednou z nemnoha málo rozpustných sloučenin chloridů, která by mohla vznikat a vázat chloridy v cementových systémech je tzv. Friedlova sůl ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) [35]. Studie Cuisiniera a kol. [33] 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 [36].

V odborné literatuře je často jako úspěšný postup stabilizace odpadu s vysokým obsahem chloridů uváděno vymytí pomocí vody [7, 37]. Další úspěšná imobilizace chloridů byla prokázána kombinací vymytí odpadu pomocí vody a následného vysrážení pomocí gelu fosforečnanu vápenatého, kdy dojde k vytvoření hydroxyapatitu [37]. Jedním z testovaných pojiv pro imobilizaci chloridů byl také například kationický lignin [38]. Dalším předpokládaným mechanismem imobilizace by měla být výměna chloridu vápenatého  $\text{CaCl}_2$  za síran vápenatý  $\text{CaSO}_4$  v molekule etringitu [17]. 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  $\text{NaCl}$  [3, 39, 40].

## 1.3 Stabilizace/solidifikace pomocí silikonových polymerů

### 1.3.1 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  $\geq 2$ , přičemž symbolem R je označena

methyl, ethyl nebo fenylová skupina [41–43]. Jejich obecné dělení je následující [41]:

- 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 [44]

Strukturní vzorek	Složení <sup>a</sup>	Funkce	Symbol
R <sub>3</sub> Si-O-	R <sub>3</sub> SiO <sub>1/2</sub>	mono	M
O-SiR <sub>2</sub> -O-	R <sub>2</sub> SiO <sub>2/2</sub>	di	D
RSi(-O <sub>3</sub> -)	RSiO <sub>3/2</sub>	tri	T
Si(-O-) <sub>4</sub>	SiO <sub>4/2</sub>	tetra	Q

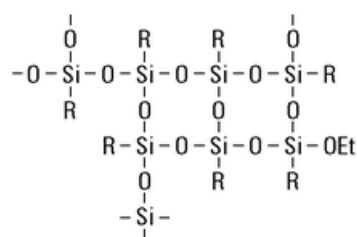
<sup>a</sup> každá siloxanová jednotka má k dispozici poloviční počet kyslíkových atomů

Mezi nejznámější patří polydimethylsiloxany (PDMS). Silikonové polymery jsou nejčastěji připravovány hydrolýzou alkyl a arylchlorsilanů, které se získávají přímou syntézou alkyl nebo arylchloridů a elementárního křemíku s mědí jako katalyzátorem při teplotě 250–450 °C [45, 46]. Zároveň představují 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 [41, 43, 47, 48]. 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 [48–50]. Avšak sloučenina hexamethyldisiloxanu (HMDS), která se v běžných silikonových polymerech nevyskytuje, vykazuje karcinogenní účinky za určitých podmínek [48]. 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 [41, 43].

### 1.3.2 Nátěry na bázi silikonových polymerů

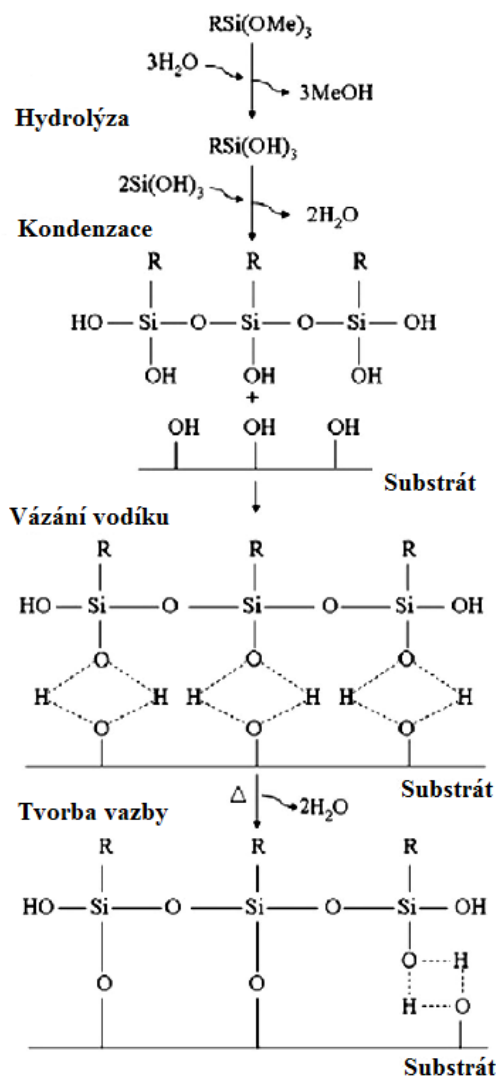
Úpravou délky řetězce Si-O-Si mohou být silikonové polymery modifikovány. Jednou z takových modifikací jsou silikonové pryskyřice o obecném vzorci

$R_nSiX_mO_y$  a molekulové hmotnosti od 2000 do 5000, přičemž poměr organických radikálů ke křemíku je ( $-R/Si- < 2$ ). Jejich příprava spočívá v reakci dvoufunkčních monomerů (D) s trojfunkčními monomery (T), jejímž výsledkem je vznik rozvětvených až zesíťovaných silikonových pryskyřic. Ty mohou být tvořeny 30 až 80 trojfunkčními monomery (T). Zesíťování probíhá polykondenzační reakcí, která je katalyzována vzdušnou vlhkostí, za uvolnění alkoholu. Výsledkem je vznik pevné pryskyřice, která vytvoří na ošetřeném povrchu souvislou ochrannou vrstvu. Na **Obr. 1.1** je znázorněna struktura základní jednotky silikonové pryskyřice, přičemž podobnou strukturu mají například látky jako křemen, vodní sklo a ethylsilikát [51, 52].



*Obr. 1.1: Příklad struktury silikonové pryskyřice [51]*

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. 1.2**. Tento proces je založen na reakci silikonového polymeru s vodou, čímž dochází k hydrolýze 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 [53].



Obr. 1.2: Chemická reakce mezi silikonovým polymerem a povrchem solidifikátu [53]

### 1.3.3 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 [54, 55]. 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) [55]. 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 [56].

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 [53]. Dle normy ČSN EN 1504-2:2004 lze nátěry rozdělit do tří typů podle použití na impregnační nátěry, povlaky a hydrofobní nátěry [57]. Nejčastěji používané povlaky jsou akrylátové, z polyuretanu nebo epoxidových pryskyřic. Silikonové pryskyřice se používají spíše na hydrofobizaci povrchů betonových těles [53]. Další použití silikonových pryskyřic je pro tepelně odolné nátěrové hmoty [58].

#### **1.3.4 Mikroenkapsulace odpadu pomocí silikonových polymerů**

Mikroenkapsulace je proces založený na smíchání malých částí odpadu (<100  $\mu\text{m}$ ) s pojivem za vytvořením pevného tělesa (monolitu). Jednotlivé částice odpadu jsou obaleny pojivem, které slouží jako bariéra bránící vyluhování polutantů [54, 59]. Tato metoda je často používaná pro odpady jako jsou kaly, kontaminované půdy a rozemletá suť [54].

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. [60], kdy pomocí materiálu obsahujícího vinylpolysiloxany byl stabilizován/solidifikován modelový odpad obsahující olovo, chrom, kadmium a měď při koncentraci 1000  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Současně došlo ke stabilizaci/solidifikaci chloridů a dusičnanů obsažených v odpadu [47].

Přímá aplikace silikonových polymerů obsažených v komerčních produktech Lukopren N1000 a pigmentové pastě byla testována ve studii Polívka a kol. [61, 62], 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. [63] 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 [64].

Ve studii Massardier a kol. [65] 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.

## 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 kaučuky)

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. ZVOLENÉ METODY ZPRACOVÁNÍ

### 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 [66].

#### 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>
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 [57]. Mezi její základní charakteristiky patří: sušina 50 %, hustota 1,3 g.cm<sup>-3</sup> 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, Shenzhen, 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

<b>Produkt</b>	<b>Viskozita [Pa.s]</b>	<b>Hustota [kg.m<sup>-3</sup>]</b>	<b>Tvrđost [°Sha]</b>	<b>Pevnost v tahu [MPa]</b>	<b>Tepelná odolnost [°C]</b>
<b>LUKOF OB ELX</b>	0,06-0,08	1000-1010	-	-	-
<b>N1522</b>	10-15	1090	53-55	3,4-3,6	-50/+250
<b>RTV 20</b>	15	1090	20-22	min 2,8	-
<b>S9282</b>	4	1240	40-60	min 1,5	-50/+180
<b>GMS 2628</b>	5	1150	26-28	4-5	-
<b>ESSIL</b>	42	1080	38	5	-
<b>MMF30FG</b>	15	1250	30	4,4	-50/+200

## 3.2 Metody zpracování

V souladu s cíli práce bylo nejdříve charakterizováno prvkové a strukturální složení odpadu pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie (XRF) a rentgenové difrakční analýzy (XRD).

Odzkoušené postupy stabilizace/solidifikace neupraveného odpadu jsou uvedeny na **Obr. 3.1**. Nejprve byla zkoumána S/S odpadu použitím hydraulických pojiv, kdy byly smíchány tři složky (pojivo, voda a odpad) a po 28 dnech tuhnutí těchto směsí (ČSN EN 196-1) byly stanoveny sledované parametry ve vodných výluzích dle normy ČSN EN 12457-4. Z dosažených výsledků byly vypočítány pomocí statistické metody faktorového plánu optimalizované hodnoty složení solidifikační směsi. Pro otestování makroenkapsulace byly takto navržené směsi připraveny a po 28 dnech tuhnutí ošetřeny dvojnásobným nátěrem silikonové pryskyřice (LUKOF OB ELX) anebo akrylátové nátěrové hmoty (ETERNAL). Po uplynutí dalších 48 hodin byla opět testována vyluhovatelnost dle zmíněné normy (ČSN EN 12457-4).

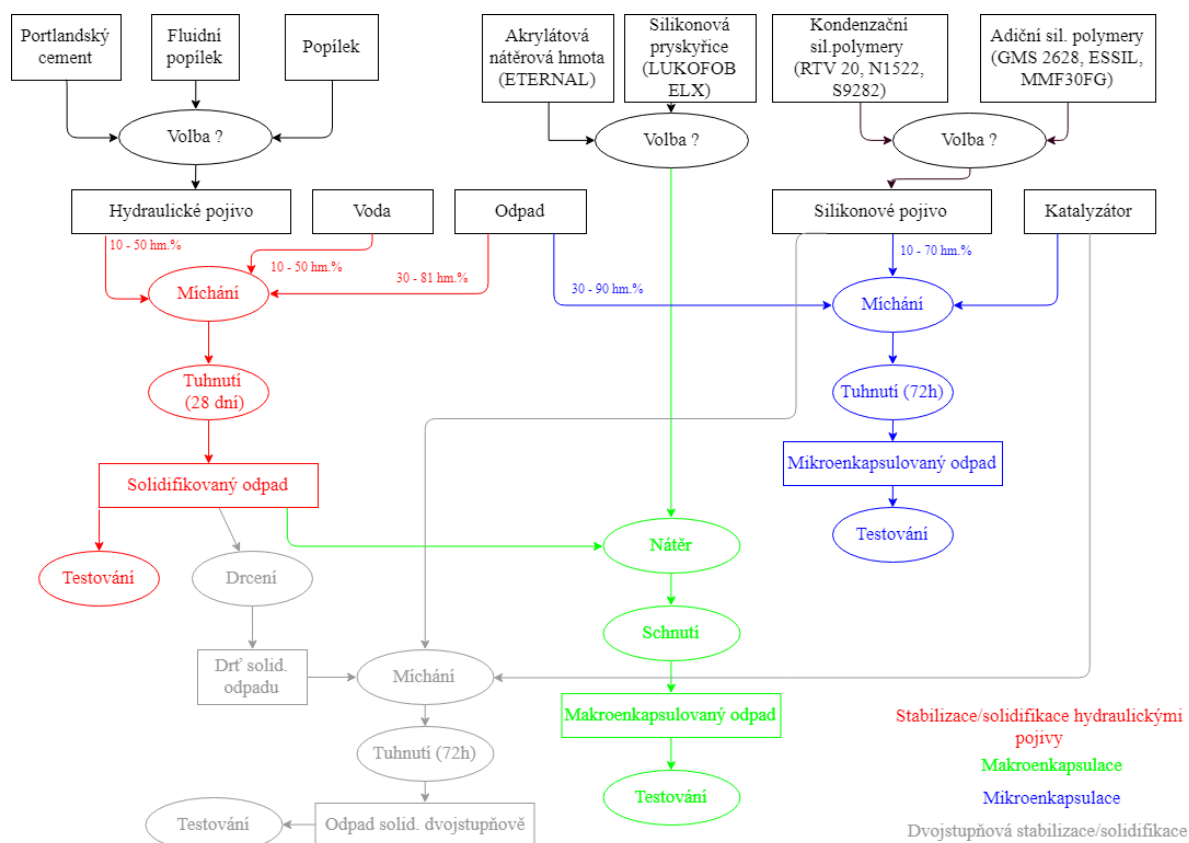
Zkušební tělesa solidifikovaného odpadu připravená z hydraulických pojiv byla označována podle typu pojiva a obsahu pojiva a vody, které se pohybovaly v rozmezí od 10 do 50 hm.%. Například těleso solidifikovaného odpadu s označením P1-19-10 obsahovalo 19 hm.% vody v solidifikační směsi a 10 hm.% portlandského 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).

Dalším zkoumaným postupem byla S/S odpadu pomocí silikonových polymerů, které jsou vytvrzovány pomocí kondenzační anebo adiční reakce. Solidifikační směsi byly připravovány smícháním odpadu s vybraným silikonovým polymerem ve zvoleném poměru. Navíc u solidifikačních směsí obsahujících kondenzační silikonový polymer byl přidáván katalyzátor (na bázi sloučenin cínu) v množství 2,5 až 3 hm.% na celkovou hmotnost směsi. Naopak u adičních silikonových polymerů byly nejprve smíchán silikonový polymer s katalyzátorem (na bázi sloučenin platiny), a poté tato směs byla smíchána se zvoleným množstvím odpadu.

Třetím testovaným postupem bylo spojení obou zmíněných technik do jedné. Tedy, nejprve došlo k přípravě solidifikátů z hydraulických pojiv s obsahem odpadu od 33–62 hm.%. V dalším kroku byly solidifikáty rozmělněny pomocí třecí misky a tloučku, a takto připravená drť byla smíchána s vybranými silikonovými pojivy v poměru 1:1. Po uplynutí 72 hodin byly solidifikáty testovány dle uvedené normy pro vyluhování.

Účinnosti S/S byla hodnocena pomocí schopností zadržení polutantu v dané matici, tj. hodnotou retence. Zároveň byly stanovené koncentrace polutantů ve vodných výluzích konfrontovány s limity III. vyluhovací třídy pro ukládání na skládky nebezpečného odpadu, které jsou dány vyhláškou č. 294/2005 Sb. Koncentrace sledovaných polutantů ve vodném výluhu byla stanovena pomocí

atomové absorpční spektrometrie (zinek), argentometricky (chloridy) a gravimetricky (rozpuštěné látky).

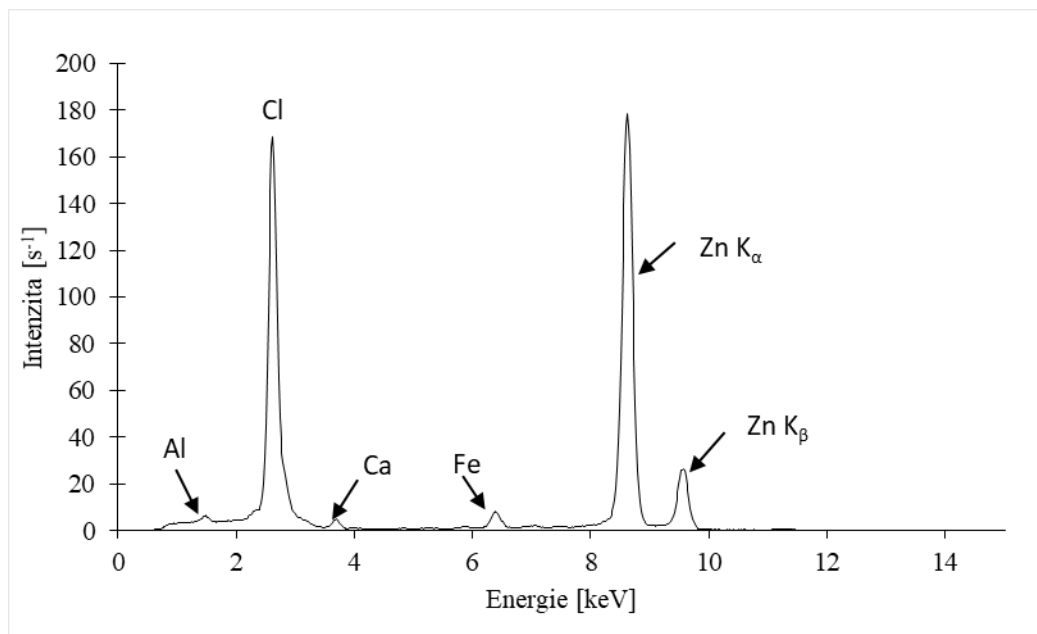


Obr. 3.1: Schéma odzkoušených postupů stabilizace/solidifikace odpadu ze žárového zinkování

## 4. VÝSLEDKY A DISKUSE

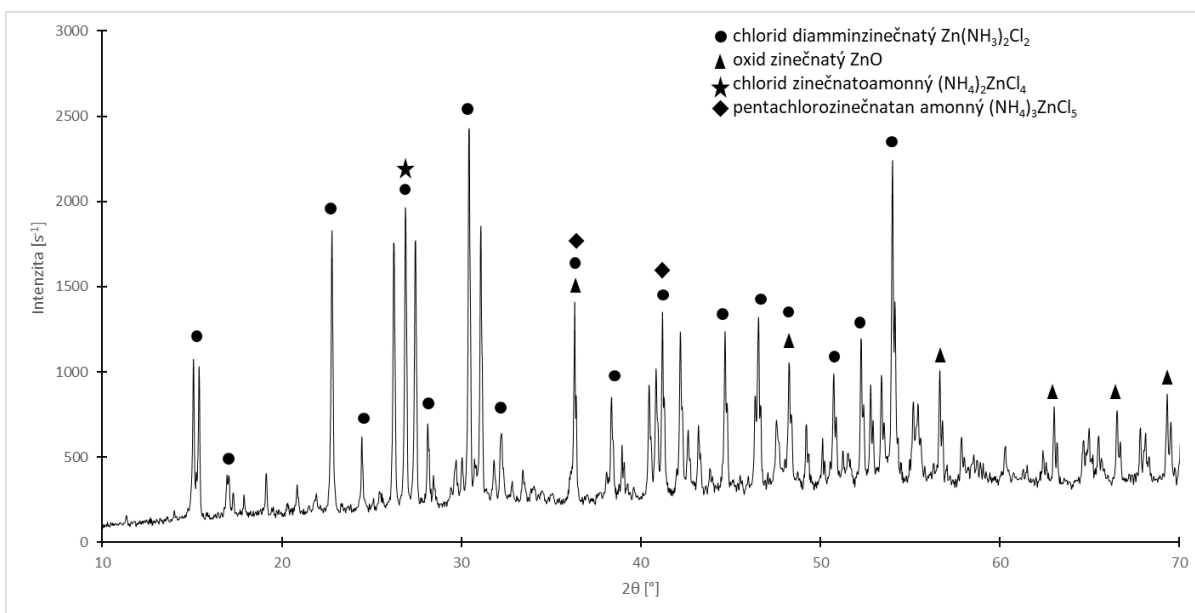
### 4.1 Charakterizace odpadu

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  $\text{ZnO}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_4$  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 [67]. 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 zinku [%]	68

Odpad s obsahem zinku byl vyluhován v destilované vodě po dobu 24 hodin dle ČSN EN 12457-4 [68]. Ve výluhu byly zjištěny koncentrace zinku, chloridů a rozpuštěných látek. Stanovené hodnoty jsou přehledně shrnuty v **Tab. 4.2**. Mineralizací odpadu v 0,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bylo zjištěno, že odpad obsahoval  $232\pm 7 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  zinku, tedy 23,2 hm.% a  $382\pm 2 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  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 <sup>-1</sup> ]	<b>4,53±0,05</b>	0,020
$c_{Cl^-}$ [g.l <sup>-1</sup> ]	<b>23,8±0,3</b>	2,5
$c_{RL105}$ [g.l <sup>-1</sup> ]	<b>39,7±5</b>	10,0
$c_{SO_4^{2-}}$ [g.l <sup>-1</sup> ]	<0,3	5,0
pH [1]	6,4	≥6
$\gamma$ [S.m <sup>-1</sup> ]	9,7	-

Dále byl stanoven obsah amoniakálního dusíku metodou dle Hanuš s výsledkem 15±0,3 hm.% a gravimetricky obsah síranů <0,3 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 42.10<sup>3</sup> TU.

#### 4.2 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. Stanovené koncentrace zinku byly následující 51 mg.l<sup>-1</sup>, 552 mg.l<sup>-1</sup> a 251 mg.l<sup>-1</sup>, 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 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>CaO<sub>6</sub>S<sub>2</sub>.3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.11,5H<sub>2</sub>O), 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. 4.3**, kde nejlepší dosažené hodnoty jsou zvýrazněny tučným písmem.

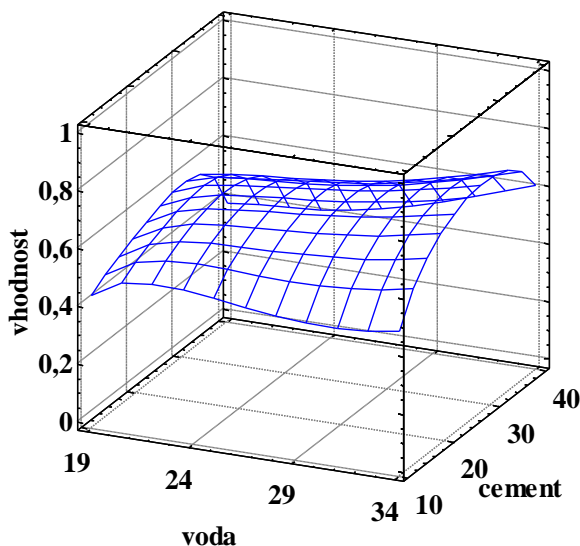
Tab. 4.3 Stanovené parametry u nejlepších solidifikačních směsí z hlediska koncentrace zinku ve výluhu

Vzorek	pH [1]	c <sub>Zn</sub> [g.l <sup>-1</sup> ]	c <sub>Cl<sup>-</sup></sub> [g.l <sup>-1</sup> ]	c <sub>RL105</sub> [g.l <sup>-1</sup> ]	Retence Zn [%]
Odpad	6,4	4,5	23,8	39,7	68,0
P1-19-20	8,8	<b>0,051</b>	12,4	37,3	<b>99,7</b>
P2-10-10	6,8	0,552	10,6	36,1	97,1
P3-40-30	8,1	0,251	<b>7,5</b>	<b>22,2</b>	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. 4.3** 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 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. 4.3**. Použitím statistické metody vícenásobné optimalizace závislých proměnných bylo zjištěno, že tato směs by měla splňovat následující kritéria: koncentrace zinku 110 mg.l<sup>-1</sup>, koncentrace chloridů 8,9 g.l<sup>-1</sup> a koncentrace rozpuštěných látek 27 g.l<sup>-1</sup>.



**Optimální faktory:**

*Cement: 29 hm. %*

*Voda: 34 hm. %*

**Celková desirabilita: 0,73**

**Teoretické hodnoty parametrů:**

*RL<sub>105</sub>: 27,2 g.l<sup>-1</sup>*

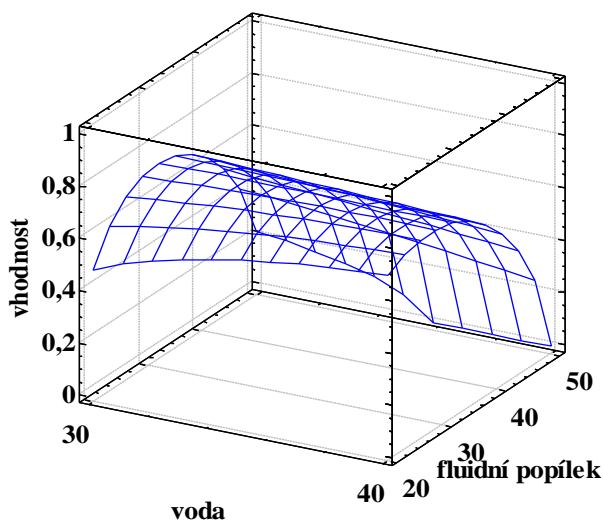
*CCr: 8,9 g.l<sup>-1</sup>*

*c<sub>Zn</sub>: 110 mg.l<sup>-1</sup>*

*Retence zinku: 99,1 %*

*Obr. 4.3: Plocha odezvy (RS) na obsah pojiva a vody u cementových solidifikátů*

U vzorků odpadu solidifikovaného fluidním popínkem bylo pomocí stejné statistické metody zjištěno, že optimální složení měla solidifikační směs P3-39-28, což je znázorněno na **Obr. 4.4**. 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<sup>-1</sup>, koncentrace chloridů 8,6 g.l<sup>-1</sup> a koncentrace rozpuštěných látek 21,5 g.l<sup>-1</sup>.



**Optimální faktory:**

*Fluidní popílek: 28 hm. %*

*Voda: 39 hm. %*

**Celková desirabilita: 0,73**

**Teoretické hodnoty parametrů:**

*RL<sub>105</sub>: 21,5 g.l<sup>-1</sup>*

*CCr: 8,6 g.l<sup>-1</sup>*

*c<sub>Zn</sub>: 251 mg.l<sup>-1</sup>*

*Retence zinku: 97,8 %*

*Obr. 4.4: Plocha odezvy (RS) na obsah pojiva a vody u odpadu solidifikovaného fluidním popínkem*

Statistická analýza byla použita pouze u solidifikátů připravených z cementového pojiva a fluidního popínku. U vzorků solidifikovaného odpadu



obsahujících popílek nebyla prováděna statistická analýza metodou faktorového plánu (DOE) z důvodu nedostatečného ztuhnutí solidifikačních směsí.

#### 4.4 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. 4.4**. Bylo zjištěno, že hodnoty vyluhovatelnosti neošetřených těles neodpovídaly hodnotám vypočteným statistickou metodou faktorového plánu. Například předpokládaná koncentrace zinku ve výluhu měla být  $251 \text{ mg.l}^{-1}$  u směsi P3-39-28, ale ve skutečnosti bylo naměřeno  $465 \text{ mg.l}^{-1}$ . 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. 4.4**.

Tab. 4.4 Stanovené parametry u optimálních směsí ošetřených nátěry

Vzorek	pH [1]	$\gamma$ [S.m <sup>-1</sup> ]	RL <sub>105</sub> [g.l <sup>-1</sup> ]	c <sub>Zn</sub> [g.l <sup>-1</sup> ]	c <sub>Cr</sub> [g.l <sup>-1</sup> ]
<b>P1-34-29</b>	<b>9,0</b>	<b>4,77</b>	<b>23,2</b>	<b>1,02</b>	<b>17,6</b>
LFB <sup>a</sup>	8,8	4,37	25,3	0,273	14,8
AKR – LFB <sup>c</sup>	8,8	3,98	21,6	0,176	18,4
AKR <sup>b</sup>	8,7	3,88	22,0	0,102	13,3
<b>P3-39-28</b>	<b>8,0</b>	<b>6,27</b>	<b>36,0</b>	<b>0,465</b>	<b>20,6</b>
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

<sup>a</sup> LFB – LUKOFOB ELX – silikonová pryskyřice

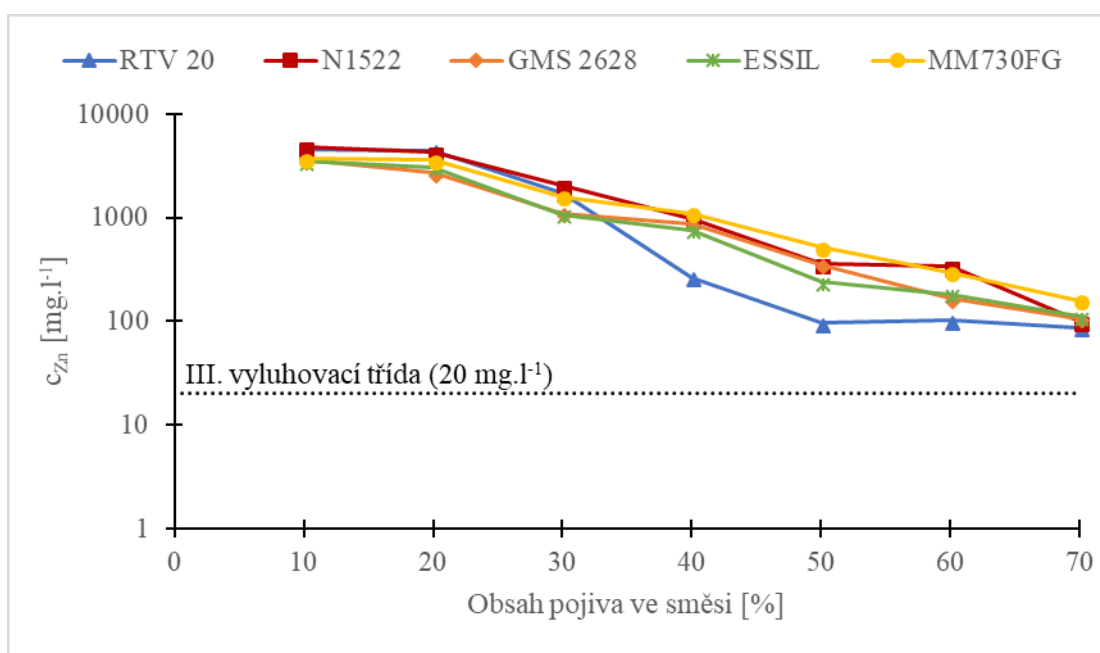
<sup>b</sup> AKR – Akrylátová nátěrová hmota ETERNAL

<sup>c</sup> AKR – LFB – kombinace nátěrů

## 4.5 Solidifikace pomocí silikonových polymerů

Celkem bylo připraveno 44 směsí odpadu solidifikovaného pomocí kondenzačních silikonových polymerů (RTV 20, N1522, S9282) a adičních silikonových polymerů (GMS 2628, ESSIL, MMF30FG), přičemž obsah pojiva ve směsi se pohyboval od 10 do 70 hm.%. Z dosažených výsledků je patrné (**Obr. 4.5**), že nejnižší koncentrace zinku ve výluhu byla stanovena u směsi obsahující 60 hm.% pojiva RTV 20, a to 40 mg.l<sup>-1</sup>. Nejvyšší koncentrace pak byla stanovena u solidifikátu obsahujícího 10 hm.% pojiva N1522, a to 4847 mg.l<sup>-1</sup>. 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. U solidifikátů obsahující adiční silikonové polymery byla nejnižší koncentrace zinku stanovena u solidifikátů s nejvyššími obsahy silikonových polymerů ve směsi, tj. 70 hm. %, což bylo v souladu se zjištěnými hodnotami u solidifikátů obsahující kondenzační silikonové polymery. Naměřené hodnoty koncentrace zinku se pohybovaly v rozmezí od 107 do 3703 mg.l<sup>-1</sup>, přičemž nejnižší hodnoty byly naměřené v solidifikátech, které obsahovaly adiční silikonové polymery ESSIL a GMS 2628. Oproti solidifikátům připraveným z kondenzačních silikonových polymerů se efekt enkapsulace začal projevovat již od nižších obsahů silikonových polymerů ve směsi. 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. Postupný pokles koncentrace zinku byl pozorován od přídatku 25 hm.% silikonového polymeru do směsi, což mohlo být způsobeno

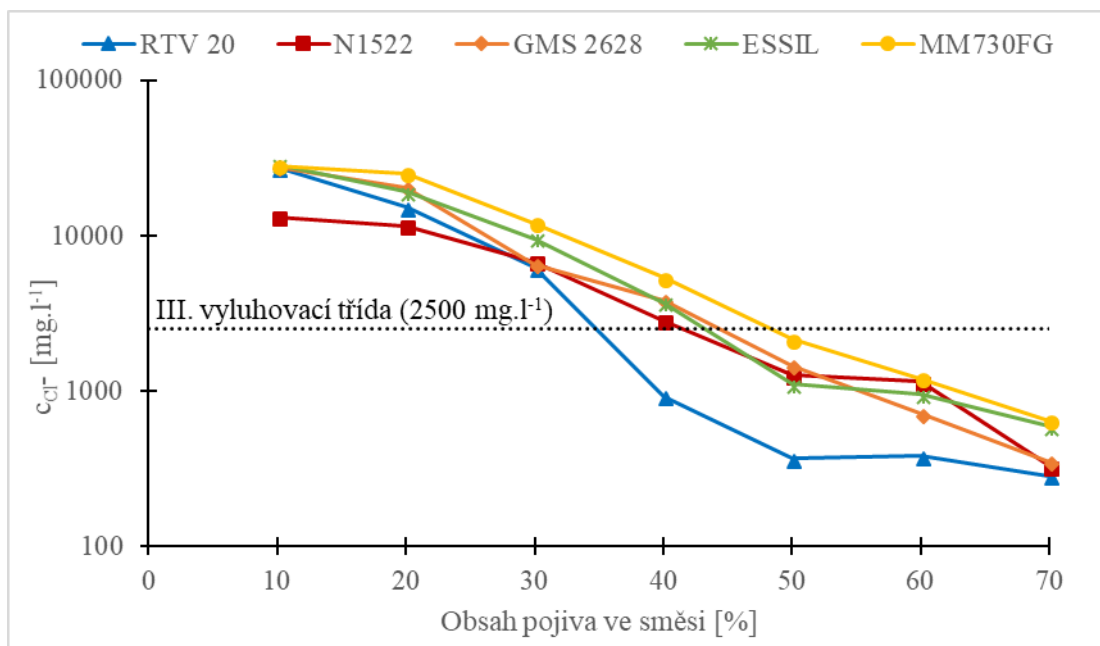
tvorbou monolitického tělesa. Pokles koncentrace zinku ve výluhu byl způsoben několika faktory, z nichž nejvýznamnější byly zředovací efekt, pokles porosity a zvětšující se tloušťka enkapsulačního obalu částic. Solidifikáty obsahující RTV 20 navíc prokázaly vyšší účinnost stabilizace/solidifikace se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



Obr. 4.5: Závislost koncentrace zinku (logaritmické měřítko) ve výluhu na obsahu vybraných silikonových polymerů ve směsi

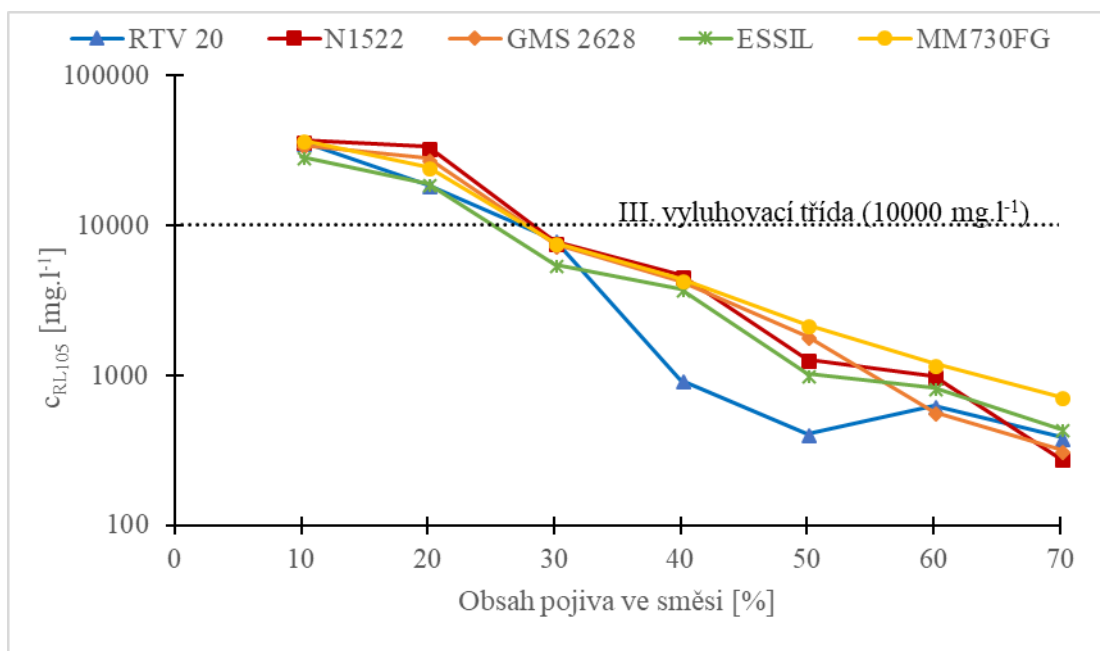
Koncentrace chloridů ve výluzích jednotlivých těles solidifikovaného odpadu se pohybovaly v rozmezí od  $0,283$  do  $32,1 \text{ g.l}^{-1}$ . Bylo zjištěno, že koncentrace chloridů klesala výrazně s rostoucím obsahem silikonového polymeru ve směsi, obdobně jako koncentrace zinku, což je znázorněno na **Obr. 4.6**. Nejnižší koncentrace byla stanovena u dvou směsí s obsahem 70 hm.% silikonového pojiva (RTV 20 a N1522). Vzorky odpadu solidifikovaného pomocí silikonového polymeru N1522 vykazovaly lepší imobilizaci chloridů při nízkém obsahu pojiva než zbývající 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 50 hm.% splnila limit III. vyluhovací třídy pro koncentraci chloridů ve výluhu, tento limit tedy splnilo 23 solidifikátů. Tato studie potvrdila, že testované silikonové polymery jsou schopny enkapsulovat odpady s vysokým obsahem solí, což bylo prokázáno i studií Miller

a kol. [60], kteří pomocí silikonové pěny solidifikovali odpad s vysokým obsahem dusičnanů.



Obr. 4.6: Závislost koncentrace chloridů (logaritmické měřítko) ve výluhu na obsahu vybraných silikonových polymerů ve směsi

Koncentrace rozpuštěných látek splňovala limity III. vyluhovací třídy ( $10000 \text{ mg.l}^{-1}$ ) od 30 hm.% přidavku pojiva u všech testovaných silikonových polymerů, což je znázorněno na **Obr. 4.7**. Nejnižší stanovená koncentrace činila  $280 \text{ mg.l}^{-1}$  u tělesa obsahujícího 70 hm.% silikonového pojiva N1522, přičemž rozsah naměřených hodnot se pohyboval v rozmezí od  $280 \text{ mg.l}^{-1}$  do  $37,0 \text{ g.l}^{-1}$ . U solidifikátů obsahující adiční silikonové polymery byla nejnižší koncentrace u tělesa s obsahem pojiva GMS 2628. 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. 4.7: Závislost koncentrace rozpuštěných látek (logaritmické měřítko) na obsahu vybraných silikonových polymerů ve směsi

## 4.7 Retence polutantů v matrici

### 4.7.1 Retence zinku

Účinnost stabilizace/solidifikace byla vyjádřena schopností zadržení neboli retencí polutantů ve zvolené matrici. Pro každou solidifikační směs byla vypočítána retence. 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.

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. 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.

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.%).

#### 4.7.2 Retence chloridů a rozpuštěných látek

Z dosažených výsledků je patrné, že 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 98,1 %. 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 %.

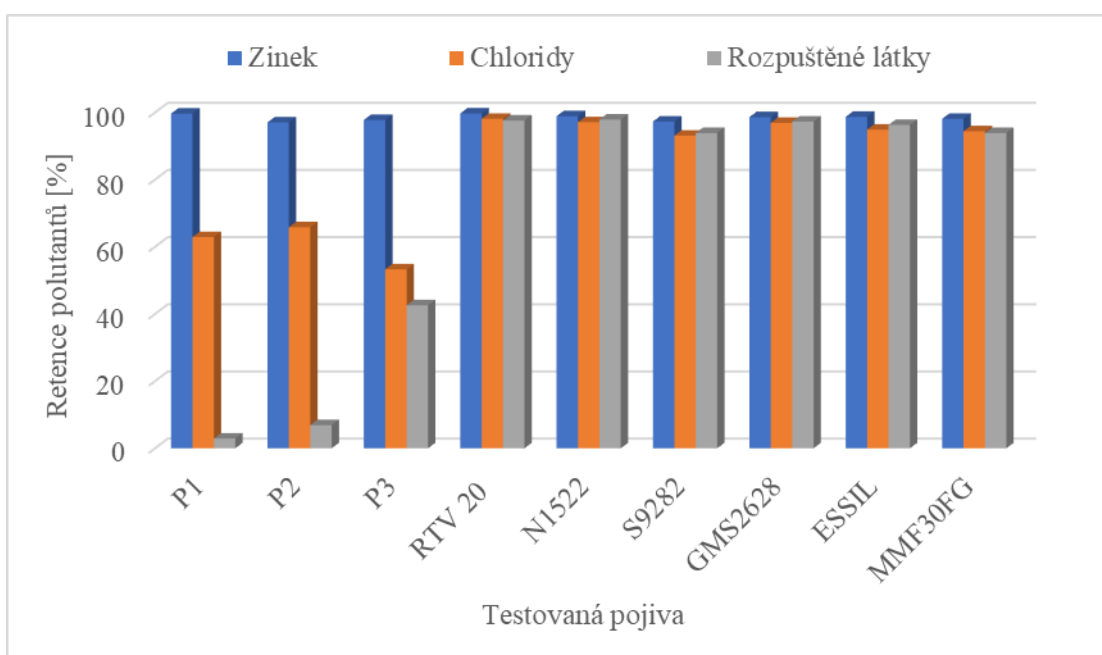
Solidifikáty připravené z hydraulických pojiv prokázaly nižší schopnost imobilizace chloridů než silikonové solidifikáty. Stanovené hodnoty retence chloridů byly v rozmezí od 26,3 % do 65,8 %. Nejlepší hodnoty retence chloridů byly vypočítány pro solidifikáty s nejmenším obsahem cementu a popílku. Solidifikáty obsahující fluidní popílek měly nejvyšší retenci chloridů 53,3 %. 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. Naproti tomu silikonové polymery enkapsulovaly odpad a tvorbou monolitu se zvýšila hodnota retence nad 60 hm.% pro většinu solidifikátů.

Ačkoliv limit III. třídy vyluhovatelnosti pro koncentraci rozpuštěných látek je nejbenevolentnější ( $10000 \text{ mg.l}^{-1}$ ), většina připravených solidifikátů z hydraulických pojiv nesplnila tento limit, a navíc vypočítané hodnoty retencí byly u většiny vzorků velmi nízké anebo záporné, což znamenalo, že docházelo k téměř úplnému vyloužení polutantu 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.

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. 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 %.

Celkové shrnutí účinnosti metody S/S u nejlepších solidifikátů je zobrazeno na **Obr. 4.8**.



*Obr. 4.8: Nejlepší dosažené hodnoty retence u všech připravených solidifikátů*

## 4.8 Dvoustupňová stabilizace/solidifikace

### 4.8.1 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). 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. 4.5**.

Tab. 4.5 Stanovené parametry u solidifikátů připravených v prvním kroku stabilizace/solidifikace

Vzorek	Poměr*	pH [1]	c <sub>Zn</sub> [g.l <sup>-1</sup> ]	c <sub>Cl<sup>-</sup></sub> [g.l <sup>-1</sup> ]	c <sub>RL105</sub> [g.l <sup>-1</sup> ]
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.

#### 4.8.2 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 8 takto připravených vzorků splňovalo všechny limitní hodnoty III. třídy vyluhovatelnosti. V **Tab. 4.6** jsou uvedeny vzorky, u kterých bylo dosaženo nejvyšší míry retence jednotlivých polutantů.

Tab. 4.6 Stanovené parametry u solidifikátů připravených v druhém kroku stabilizace/solidifikace

Vzorek	Směs	pH [1]	c <sub>Zn</sub> [g.l <sup>-1</sup> ]	c <sub>Cl<sup>-</sup></sub> [g.l <sup>-1</sup> ]	c <sub>RL105</sub> [g.l <sup>-1</sup> ]	Ret. Zn [%]	Ret. Cl <sup>-</sup> [%]	Ret. RL105 [%]
V11	A/GMS	8,7	0,5	0,35	0,37	99,99	95,2	97
V12	B/GMS	8,6	0,57	0,49	0,62	99,99	91,7	93,7
V4	C/ESSIL	8,2	2	1,49	1,91	99,98	62,1	70,8

Z dosažených výsledků bylo zjištěno, že nejnižší koncentrace zinku byla stanovena pro solidifikační směs V11, a to 0,5 mg.l<sup>-1</sup>, 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  $350 \text{ mg.l}^{-1}$  a  $370 \text{ mg.l}^{-1}$ , přičemž míra retence byla 95,2 % a 97,0 %. Z dosažených výsledků je dále patrné, 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 nebo kondenzačních silikonových polymerů. Tato solidifikační směs, oproti směsím připraveným jedнокrokovými postupy (za použití hydraulických pojiv nebo silikonů), splnila všechny limity III. vyluhovací třídy, a dokonce i limity vyluhovací třídy IIa. Dvoustupňová metoda se tedy ukázala jako velmi účinný postup stabilizace/solidifikace odpadu ze žárového zinkování.

## 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 ( $51 \text{ mg.l}^{-1}$ ) byla získána 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 u solidifikátu P1-34-40 ( $23,9 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Ovšem tyto solidifikáty měly koncentraci zinku ve výluhu  $288 \text{ mg.l}^{-1}$  a  $156 \text{ mg.l}^{-1}$ . 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 ( $251 \text{ mg.l}^{-1}$ ). Oproti tomu solidifikáty z popílku vykazovaly horší hodnoty hlavně u koncentrace zinku, která byla  $1 \text{ g.l}^{-1}$ .

Dalším krokem byla makroenkapsulace vybraných solidifikátů, připravených z hydraulických pojiv, pomocí silikonové pryskyřice ve formě komerčního produktu LUKOFOB 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  $40 \text{ mg.l}^{-1}$ , 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 dvoustupňové stabilizace/solidifikace, kde u nejlepšího vzorku byla koncentrace zinku  $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ , koncentrace chloridů  $350 \text{ mg.l}^{-1}$  a koncentrace rozpuštěných látek  $370 \text{ mg.l}^{-1}$ . 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  $50 \text{ mg.l}^{-1}$ . 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 přídavek 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 navrnutí 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] 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
- [5] VINTER, S., M. T. MONTANES, 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
- [6] 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
- [7] 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
- [8] 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)
- [9] 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
- [10] BERGER, Stéphane, Céline CAU DIT COUMES, Jean-Baptiste CHAMPENOIS, Thierry DOUILLARD, Patrick LE BESCOP, Georges AOUAD a Denis DAMIDOT. Stabilization of ZnCl<sub>2</sub>-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
- [11] 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
- [12] 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
- [13] 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
- [14] 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
- [15] 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
- [16] 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
- [17] 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
- [18] 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

- [19] 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
- [20] 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
- [21] 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
- [22] 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
- [23] 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
- [24] 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
- [25] 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
- [26] 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
- [27] 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
- [28] 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
- [29] 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
- [30] 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
- [31] 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>
- [32] 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
- [33] 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
- [34] 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
- [35] 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
- [36] 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
- [37] 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
- [38] 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>
- [39] 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)
- [40] 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)
- [41] 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
- [42] 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>
- [43] 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
- [44] 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>
- [45] MLEZIVA, J. *Polymery : výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 8090157041.
- [46] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. 2ed. Praha: VŠCHT Praha, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [47] DOE. *Stabilize High Salt Content Waste Using Polysiloxane Stabilization, DOE/EM-0474* [online]. 1999. Dostupné z: <https://frtr.gov/costperformance/pdf/itsr2045.pdf>

- [48] 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
- [49] 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
- [50] 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
- [51] 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
- [52] BAŽANT, V., V. CHVALOVSKÝ, J. RATHOUSKY a M. SCHATZ. *Technické použití silikonů*. Praha: SNTL, 1959.
- [53] 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
- [54] CHANG, H. Oh. *Hazardous and radiocative waste treatment technologies handbook*. Boca Raton: CRC Press, 2001. ISBN 0-8493-9586-0.
- [55] 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>
- [56] 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
- [57] 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
- [58] VESELÝ, P. a K. BEZKOČKA. Pojiva na bázi polysiloxanů pro tepelně odolné nátěrové hmoty. *Povrchové úpravy*. 2008, **3**, 5.
- [59] LEHR, Jay, KEELEY, Jack a LEHR, Janet. *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>

- [60] 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
- [61] 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>
- [62] 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>
- [63] 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
- [64] 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
- [65] 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
- [66] EUROPEAN COMMISSION. *Commission decision 2000/532/EC which establishes the European Waste List, Official Journal of the European Communities L226*. 2000
- [67] 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>
- [68] EN 12457-4. *Characterization of waste-leaching-compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 326 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg for materials with particle Size below 10 mm (without or with size reduction)*. 2002

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
BDAT	Best Demonstrated Available Technology
CSA	Vápenato-sulfoaluminátové cementy
CSH	Kalcium-silikátový hydrát
ČSN	Česká státní norma
DOE	Design of experiment – plán experimentu
EN	Evropská norma
HDMS	Hexamethyldisiloxan
ISO	Mezinárodní organizace pro standartizaci
MRO	Vícenásobná optimalizace
PDMS	Polymethyldisiloxan
RTV	Silikon vytvrzující při pokojové teplotě
RS	Response surface – plocha odezvy
RL <sub>105</sub>	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
$\gamma$	měrná vodivost

## SEZNAM TABULEK A OBRÁZKŮ

Tab. 1.1 Funkční jednotky silikonů [44].....	9
Tab. 3.1 Chemické složení testovaných hydraulických pojiv (hm.%) .....	15
Tab. 3.2 Základní charakteristika silikonových pojiv.....	16
Tab. 4.1 Stanovené základní parametry testovaného odpadu.....	20
Tab. 4.2 Stanovené parametry ve vyluhu zinkového odpadu a limity pro III. vyluhovací třídu .....	21
Tab. 4.3 Stanovené parametry u nejlepších solidifikačních směsí z hlediska koncentrace zinku ve vyluhu.....	22
Tab. 4.4 Stanovené parametry u optimálních směsí ošetřených nátěry.....	25
Tab. 4.5 Stanovené parametry u solidifikátů připravených v prvním kroku stabilizace/solidifikace .....	31
Tab. 4.6 Stanovené parametry u solidifikátů připravených v druhém kroku stabilizace/solidifikace .....	31

<i>Obr. 1.1: Příklad struktury silikonové pryskyřice [51] .....</i>	<i>10</i>
<i>Obr. 1.2: Chemická reakce mezi silikonovým polymerem a povrchem solidifikátu [53].....</i>	<i>11</i>
<i>Obr. 3.1: Schéma odzkoušených postupů stabilizace/solidifikace odpadu ze žárového zinkování.....</i>	<i>18</i>
<i>Obr. 4.1: XRF spektrum testovaného odpadu.....</i>	<i>19</i>
<i>Obr. 4.2: Rentgenový difraktogram testovaného odpadu.....</i>	<i>20</i>
<i>Obr. 4.3: Plocha odezvy (RS) na obsah pojiva a vody u cementových solidifikátů .....</i>	<i>23</i>
<i>Obr. 4.4: Plocha odezvy (RS) na obsah pojiva a vody u odpadu solidifikovaného fluidním popílkem.....</i>	<i>23</i>
<i>Obr. 4.5: Závislost koncentrace zinku (logaritmické měřítko) ve vyluhu na obsahu vybraných silikonových polymerů ve směsi .....</i>	<i>26</i>
<i>Obr. 4.6: Závislost koncentrace chloridů (logaritmické měřítko) ve vyluhu na obsahu vybraných silikonových polymerů ve směsi.....</i>	<i>27</i>
<i>Obr. 4.7: Závislost koncentrace rozpuštěných látek (logaritmické měřítko) na obsahu vybraných silikonových polymerů ve směsi.....</i>	<i>28</i>
<i>Obr. 4.8: Nejlepší dosažené hodnoty retence u všech připravených solidifikátů.....</i>	<i>30</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 27.6.2018)

### 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. In: *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. In: *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  
Politècnica de Valencia, Spain.

Téma: Stabilizace/solidifikace odpadu ze žárového zinkování

## Znalosti:

### **Jazykové znalosti:**

Angličtina – dosažená úroveň B2 (First certificate of english), Španělština –  
dosažená úroveň A2

**Počítačové znalosti – pokročilý uživatel:** MS Windows, MS Office, Adobe  
Photoshop, Corel draw

**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



Ing. Štěpán Vinter, Ph.D.

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

Stabilization and solidification of hazardous wastes using silicone polymers

Teze disertační práce

Vydala Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně,  
nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín.

Náklad: vyšlo elektronicky

Sazba: autor

Publikace neprošla jazykovou ani redakční úpravou.

Rok vydání 2018

Pořadí vydání: první

ISBN 978-80-7454-791-1

