

Využití silikonových polymerů při solidifikaci odpadů

Bc Soňa Šťastná

Diplomová práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Soňa Šťastná**
Osobní číslo: **T12374**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Využití silikonových polymerů při solidifikaci odpadů**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudujte dostupnou literaturu a informační zdroje vztahující se k zadanému tématu.
2. Provedte kritickou literární studii o využití silikonových polymerů při odstraňování odpadů.
3. Připravte vhodný modelový odpad a optimalizujte složení reakčních komponent pro solidifikaci.
4. Provedte stabilizaci/solidifikaci modelového odpadu s využitím vybraných silikonových polymerů.
5. Účinnost S/S zhodnoťte pomocí vyluhovacích testů.
6. Výsledky kriticky zhodnoťte a formulujte závěry.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Crabtree, Robert H. Mingos, D. Michael P. (2007). Comprehensive Organometallic Chemistry III, Volumes 1 - 13. Elsevier.
2. Khananashvili, L.M. Mukbaniani, O.V. Zaikov, G.E. (2006). Elementorganic Monomers - Technology, Properties, Applications. VSP - An imprint of BRILL.
3. Li, Norman N. Fane, Anthony G. Ho, W.S. Winston Matsuura, T. (2008). Advanced Membrane Technology and Applications. John Wiley & Sons.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Roman Slavík, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

10. února 2014

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2014

Ve Zlíně dne 10. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: ŠTĀRTNÁ' SONĀ.....

Obor: CHM/ZP.....

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 12. 5. 2014.....

Štátná'.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Solidifikace je metoda, která se používá k odstranění nebezpečných vlastností odpadu. Při solidifikaci odpadu se využívají různá pojiva, jejichž výběr je závislý na charakteru odpadu. Výběr pojiv je různý, je možné použít jak organická, tak anorganická pojiva nebo jejich kombinace. Nejčastěji se jako pojivo využívá portlandský cement, kterým však nelze ošetřit odpady, které obsahují například amfoterní kovy nebo organické sloučeniny. Jako slibný kompromis se zdají být silikonové polymery, které obsahují ve své struktuře jak anorganickou, tak organickou složku. Tato práce se zabývá studiem vlivu použití organokřemičitých polymerních pojiv na stabilizaci a solidifikaci modelového odpadu.

Klíčová slova: Solidifikace, portlandský cement, modelový odpad, silikonové polymery

ABSTRACT

Solidification is one of methods used at liquidation of hazardous wastes. There are used various binders which selection depends on waste properties. The selection of binder is large, where it can be used organic as well as inorganic binders or its combination. Mostly the Portland cement is used, but by its use cannot be treated wastes containing organic chemicals or amphoteric metals. As promising compromise could be used silicone polymers, which in their structure contain as organic as inorganic component. This work focuses on the study of influence of the use of organosilicone polymer binder on stabilization and solidification of model waste.

Keywords: Solidification, Portland cement, model waste, silicone polymers

Poděkování, motto

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu práce Ing. Romanu Slavíkovi Ph.D. za cenné připomínky a odborné rady při vypracovávání diplomové práce a také za ochotu a vedení, které projevoval při tvorbě práce.

Také bych chtěla poděkovat své rodině, která mi umožnila mít dostatek volného času na vypracování této práce.

Poděkování, motto a čestné prohlášení, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická, nahraná do IS/STAG jsou totožné ve znění:

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1 ODSTRAŇOVÁNÍ ODPADU	12
1.1 STABILIZACE/SOLIDIFIKACE	15
1.2 MATRICE PRO S/S.....	16
1.2.1 Anorganická pojiva	18
1.2.2 Organická pojiva.....	19
1.2.2.1 Reaktoplasty.....	20
1.2.2.2 Termoplasty.....	21
1.2.3 Organokřemičitá pojiva.....	24
2 CÍLE PRÁCE	29
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	30
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3.1 POUŽITÉ PŘÍSTROJE	31
3.2 POUŽITÉ MATERIÁLY	31
3.2.1 Použité látky na přípravu modelového odpadu.....	31
3.2.2.1 Lukofob ELX.....	31
3.2.2.2 Lukosil M130.....	32
3.2.2.3 Lukopren N1000.....	32
3.2.2.4 Lukopren N5541.....	33
3.3 Příprava modelového odpadu.....	34
3.4 Stabilizace/solidifikace modelového odpadu.....	36
4 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	37
4.1 S/S POUŽITÍM PŘÍPRAVKU LUKOFOB ELX.....	37
4.2 S/S použitím přípravku Lukosil M130.....	38
4.3 S/S použitím přípravku Lukopren N1000.....	40
4.4 S/S použitím přípravku Lukopren N5541.....	42
4.5 Srovnání účinnosti přípravků na S/S modelového odpadu.....	43
4.5.1 Lukofob ELX.....	44
4.5.2 Lukosil M130.....	45
4.5.3 Lukopren N1000.....	48
4.5.4 Lukopren N5541.....	49
ZÁVĚR	51
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	53
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	53
SEZNAM OBRÁZKŮ	59

SEZNAM TABULEK.....60

ÚVOD

Odpady vznikají veškerou lidskou činností. Vznikají v zemědělství a v průmyslu, ve stavebnictví, v dopravě a běžnou lidskou činností.

Pokud už nelze odpad jinak využít, je nutné odpady odstranit. Nakládání s odpady jsou popsány v příloze 4 zákona o odpadech č. 185/2001 Sb. Rozlišujeme 15 způsobů nakládání s odpady. V České republice se odpady nejčastěji likvidují ukládáním na skládky. Skládky odpadu jsou rozděleny podle toho, o jaký odpad se jedná: skládky komunálního odpadu, skládky ostatního odpadu a skládky nebezpečného odpadu. Uložení na skládku nebezpečného odpadu je nejdražší, a proto je snaha vymyslet způsob solidifikace a stabilizace odpadu tak, aby nebezpečné odpady bylo možné uložit na skládku ostatního odpadu. Od roku 2003 do roku 2014 je v platnosti nařízení vlády č. 197/2003 Sb. o Plánu odpadového hospodářství České republiky. Plán odpadového hospodářství se mimo jiné zabývá materiálovým využitím komunálního odpadu, tím by se také snížil podíl odpadů ukládaných na skládky. Podle tohoto nařízení byla snaha snížit množství odpadu ukládaného na skládky o 20 % v roce 2010 oproti roku 2000. Ke splnění tohoto kroku mohla přispět i úprava odpadu, díky které se snížil objem odpadu a lépe se s ním po této úpravě manipulovalo.

Touto úpravou může být přidání pojiva k odpadu, čím se sníží jeho vyluhovatelnost, s odpadem lze lépe manipulovat a tím pádem lépe ho ukládat na skládku. Jsou známa pojiva, u kterých jsou známy vlastnosti pro určitý druh odpadu. I tyto pojiva ale mohou mít řadu nevýhod, a proto se stále hledají nová, která by tyto nevýhody minimalizovala.

Jednou z možností pojiv pro budoucí použití mohou být právě silikonové pryskyřice. Silikony se používají prakticky ve všech odvětvích průmyslu, protože jsou fyzikálně a chemicky stálé a odolné. Používají se jako nátěrové a ochranné látky a stále je snaha o objevování nových možností, kde by se daly uplatnit vlastnosti silikonových polymerů. Jednou z těchto možností by mohlo být použití silikonových polymerů při solidifikaci odpadu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ODSTRAŇOVÁNÍ ODPADŮ

Odpady vznikají ve všech odvětvích a každou lidskou činností. Abychom nebyli zavaleni odpadky, je nutné se snažit je využívat, např.: recyklací. Pokud už ale odpady nelze dále využít, je nutné ho odstranit. Při odstraňování je důležité brát ohled na ekologické a ekonomické hledisko. Odpady a likvidaci odpadu popisuje zákon o odpadech č. 185/2001 Sb.

Pod pojmem odpad se rozumí: *každá movitá věc, které se osoba zbavuje nebo má úmysl nebo povinnost se jí zbavit. Ke zbavování se odpadu dochází vždy, kdy osoba předá movitou věc k využití nebo k odstranění ve smyslu tohoto zákona nebo předá-li ji osobě oprávněné ke sběru nebo výkupu odpadů podle tohoto zákona bez ohledu na to, zda se jedná o neúplný nebo úplný převod. Ke zbavování se odpadu dochází i tehdy, odstraní-li movitou věc osoba sama.* [1]

Způsoby odstraňování odpadů jsou popsány k Příloze 4 Zákona o odpadech a jsou rozděleny do skupin D1 – D15.

Tab. 1: Způsoby odstraňování odpadů [1]

Kód	Způsob odstraňování odpadů
D1	Ukládání v úrovni nebo pod úrovní terénu (např.: skládkování)
D2	Úprava půdními procesy (např.: biologický rozklad kapalných odpadů či kalů v půdě)
D3	Hlubinná injektáž
D4	Ukládání do povrchových nádrží
D5	Ukládání do speciálně technicky provedených skládek
D6	Vypouštění do vodních těles, kromě moří a oceánů
D7	Vypouštění do moří a oceánů včetně ukládání na mořské dno
D8	Biologická úprava jinde v této příloze nspecifikovaná, jejímž konečným produktem

	jsou sloučeniny nebo směsi, které se odstraňují některým z postupů uvedených pod označením D1 až D12
D9	Fyzikálně-chemická úprava jinde v této příloze nspecifikovaná, jejímž konečným produktem jsou sloučeniny nebo směsi, které se odstraňují některým z postupů uvedených pod označením D1 až D12
D10	Spalování na pevnině
D11	Spalování na moři
D12	Konečné či trvalé uložení
D13	Úprava složení nebo smíšení odpadů před jejich odstraněním některým z postupů uvedených pod označením D1 až D12
D14	Úprava jiných vlastností odpadů před jejich odstraněním některým z postupů uvedených pod označením D1 až D13
D15	Skladování odpadů před jejich odstraněním některým z postupů uvedených pod označením D1 až D14

Odpady se nejčastěji ukládají na skládky odpadů. Skládka odpadu je technické zařízení, které slouží ke skladování odpadu. Skládky odpadu se řídí vyhláškou č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využíváním na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady. Skládka musí splňovat různé parametry určené v této vyhlášce a záleží také na tom, jaký odpad bude na skládku ukládán. Je tady nutné přesně znát parametry ukládaného odpadu, aby nedošlo k nežádoucím projevům na skládce jako je např. požár.

Skládky jsou rozděleny do tří skupin:

- Skládka inertního odpadu (S-IO)

- Inertní odpad je takový odpad, který nemá nebezpečné vlastnosti a u něhož se za normálních podmínek nemění fyzikální, chemické a biologické vlastnosti.
- Skládka ostatního odpadu (S-OO)
 - S-OO1 – skládka, která slouží k ukládání odpadu s nízkým obsahem organických biologicky rozložitelných látek.
 - S-OO3 – skládka, která slouží k ukládání odpadu z kategorie ostatní odpad včetně odpadů s vysokým obsahem organických biologicky rozložitelných látek.
- Skládka nebezpečného odpadu (S-NO)

Odpady se na skládky odpadu třídí podle druhu odpadu, podle vlastností odpadu, podle třídy vyluhovatelnosti nebo podle obsahu škodlivin. Test vyluhovatelnosti se provádí podle ČSN EN 12457. Test se provádí v destilované vodě v poměru hmotnosti odpadu k destilované vodě 1:10. Směs se 24 hodin míchá na třepačce a po uplynutí doby je výluh zfiltrován přes skleněný filtr. Pokud není výluh hned analyzován je nutné zakonzentrovat výluh kyselinou dusičnou. Odebraný výluh je analyzován na atomové absorpční spektrometrii a hodnoty koncentrace jednotlivých prvků se porovnávají s nejvyšší přípustnými hodnotami pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti (vyhláška 294/2005). Pokud odpad splňuje koncentrace stanovené v třídě vyluhovatelnosti I, lze odpad uložit na skládku S-IO. Pokud výluh splňuje hodnoty stanovené pro třídu vyluhovatelnosti IIa nebo IIb, lze odpad uložit na skládku odpadu S-OO1, resp. S-OO2. Třída vyluhovatelnosti III je pro nebezpečné odpady. [2]

Před uložením odpadu na skládku je tedy nutné vědět, o jaký odpad se jedná. Za uložení na skládku se platí poplatky podle Přílohy 6 Zákona o odpadech. Poplatek za komunální a ostatní odpad činí 500 Kč/t, pro nebezpečný odpad je tento poplatek vyšší – 1700 Kč/t. Za nebezpečný odpad se navíc platí ještě rizikový poplatek, který činí 4500 Kč/t. Kvůli výši poplatku za nebezpečný odpad je snaha o eliminaci kontaminantů úpravou odpadu. Touto úpravou může být právě stabilizace/solidifikace, kdy se díky přidanému pojivu zabrání uvolňování kontaminantu do okolí, sníží se vyluhovatelnost odpadu a odpad už nemusí spadat do třídy vyluhovatelnosti III. [2]

1.1 Solidifikace/stabilizace

Solidifikace/stabilizace jsou fyzikálně-chemické metody, které vedou ke snížení vyluhovatelnosti odpadu. U těchto metod také dochází ke snížení objemu odpadu a ke snadnější manipulaci vzniklého bloku směsi odpadu a inertní látky. Při stabilizaci dochází k chemické reakci, při které se mění rozpustné formy nebezpečných prvků na méně rozpustné či nerozpustné. Může také docházet k zachycení nebezpečných látek na sorbent. Jednou z nejběžnějších metod stabilizace je přidání chemických látek k odpadu, čímž se sníží rozpustnost nebezpečných či radioaktivních složek ve směsi odpadu. Dochází také ke snížení vyluhovatelnosti odpadu. Fyzikální podstata odpadu se při stabilizaci měnit nemusí. [3]

Při solidifikaci dochází k přeměně sypkého nebo kapalného odpadu na pevný. K odpadu se přidává inertní látka, na kterou se chemicky navážou kontaminanty obsažené v odpadu. Vytvoří blok směsi odpadu a inertní látky, který má minimální vyluhovatelnost, lze s ním lépe manipulovat a uložit jej na skládku.

Solidifikace se vyskytuje ve dvou provedeních:

- Fixace – dochází k reakci mezi částicemi odpadu a solidifikačním činidlem
- Enkapsulace – nedochází k reakci mezi částicemi odpadu a solidifikačním činidlem. Solidifikační činidlo částice odpadu obaluje (enkapsuluje).
 - o Mikroenkapsulace – enkapsulace jemných odpadních částic
 - o Makroenkapsulace – obalení velkého bloku odpadu [4]

Procesy S/S mohou doprovázet také sorpční procesy, kdy jsou kontaminanty přitahovány a uchovávány na sorbentu. Například anorganické kovy mohou být sorbovány na jílové materiály, na huminové materiály či na popílek. Obecně lze říci, že hydrofobní organické materiály nejsou kompatibilní s anorganickým materiálem jako je, např.: cement. Z tohoto důvodu se k organickému odpadu přidávají organické sorbenty. Jedná se vlastně o povrchově aktivní látky, na jejichž jednu část je sorbován kontaminant a druhá část molekuly je kompatibilní s anorganickým cementem. [4]

Podle toho, o jaký druh odpadu se jedná, se vybírá solidifikační technologie. V České republice se využívají tři druhy solidifikačních technologií. **Cementace** je technologie, kdy se mísí odpad s pískem a retardačním činidlem ve vhodném poměru s cementem. Cementace je vhodná pro anorganické materiály.

Pro anorganické i organické odpady je vhodnou metodou vitrifikace, kdy jsou anorganické materiály převedeny na skelné materiály. Při vitrifikaci organických materiálů je nutné přidat ke směsi sklotvorné látky. Proces probíhá při teplotě 1200°C a vyšší. Při takto vysoké teplotě dochází ke zničení organických kontaminantů.

Existují tři vitrifikační procesy:

- Elektrické procesy – mohou být aplikovány *in situ* za použití elektrické energie prostřednictvím grafitové elektrody.
- Tepelné procesy – vyžadují externí zdroj tepla a jako reaktor je použita žáruvzdorná rotační pec.
- Plazmové procesy – díky elektrickým výbojům dosahují teploty až 10 000°F.

Produkt vzniklý vitrifikací je natolik odolný, že se z něj dá vyrábět stavební sklo, např.: obklady, střešní krytiny. [4]

Posledním druhem solidifikační technologie je bitumenace. Jedná se o smíchání odpadu s roztavenou hmotou. Voda je ze směsi odpařena a konečným produktem je homogenní směs odpadu, který je zakotvený do matrice asfaltu. Tato metoda je vhodná pro fixaci kalů. [4]

1.2 Matrice pro S/S

Pro solidifikaci odpadů je možné použít jak anorganická, tak organická pojiva, či jejich kombinace. Výběr pojiva je závislý na vlastnostech a chemickém složení odpadu. Portlandský cement a jiná hydraulická pojiva se při solidifikačních technologiích používají nejvíce. V současné době se ale i rozšiřují možnosti využívání nových technologií. Mezi tyto nové technologie se řadí například sorpční technologie, které jsou založeny na zachytávání kontaminantů na sorbent, který je pevnou součástí solidifikační matrice. Ke směsi se přidávají povrchově aktivní aditiva, která obsahují v molekule jak polární tak i nepolární složky. Organická látka se nasorbuje na jeden konec molekuly a druhý konec molekuly je sorbován na cementovou složku matrice. Mezi další možné technologie při S/S se řadí technologie z emulzifikovaných asfalů a rozpustných fosfátů, technologie s použitím geopolymérů, polymerů či silikátů.

Jako anorganická pojiva se nejčastěji používají látky na bázi cementu, jako je např.: portlandský cement, struskoportlandský cement. Tyto látky po smíchání s vodou samovol-

ně tuhnout. Cement lze použít na stabilizaci/solidifikaci (S/S) odpadu o nízké radioaktivitě, pro nebezpečný odpad nebo při remediaci kontaminovaného území. [5]

Existují tři různé způsoby použití cementu při solidifikaci:

- Chemická fixace kontaminantu – jedná se o chemickou reakci mezi cementem a kontaminantem
- Fyzikální adsorpce kontaminantu na povrch cementu
- Fyzikální enkapsulace kontaminované vody či kontaminované zeminy [5]

Aby mohl být použit pro S/S cement, musí odpad splňovat určité vlastnosti, které jsou závislé na charakteru odpadu. Mezi tyto vlastnosti patří: kompatibilita mezi cementem a druhem odpadu, chemická fixace, odolnost finálního produktu a v neposlední řadě finanční náklady pro S/S. [5]

Kromě vyluhovatelnosti odpadu se u solidifikovaných materiálů sleduje pevnost v tahu a pevnost ve smyku. Tyto údaje se používají k porovnání nestabilizovaných a stabilizovaných odpadů. Odpady, které nejsou stabilizované, obecně vykazují špatnou smykovou pevnost. Pokud se odpad stabilizuje do cementu, vede to ke zlepšení pevnosti odpadu. [6,7] EPA považuje stabilizovaný materiál, jehož pevnost v tlaku je 0,35 MPa, jako uspokojivý. Tento údaj je navržený tak, aby splňoval podmínky pro materiál uložený na skládkách. Ve Velké Británii považují za přijatelnou 28-denní pevnost o síle 0,7 MPa. [8]

Zkouška pevnosti v tlaku se provádí tak, že se v časových intervalech sleduje vliv změn v mineralogickém složení odpadu s přibývajícím časem. Také se sleduje vliv složek odpadu na životní prostředí. [9,10]

K solidifikaci odpadu se běžně používá obsah cementu od 5 % do 20 %. Nízký obsah cementu není většinou dostačující pro dobré výsledky S/S, ale už i při nízkém obsahu cementu ve směsi lze pozorovat fyzikální změny ve výsledném materiálu. [11,12]

Solidifikaci odpadu lze provést i s nehydraulickým pojivem. Z těchto pojiv se nejčastěji používá jemné bílé vápno a bílý vápenný hydrát. Vápno se používá jako základ procesu S/S, jelikož tato látka je schopná vázat velké množství jak organických tak anorganických kalů. Pro solidifikaci se využívají i puzzolanová pojiva, která mají vysoký obsah sklotvorného materiálu. Puzzolanová pojiva po smíchání s vodou vytvářejí pevný cementový materiál. [13] Všechna tato pojiva ale netuhnou samovolně a je nutné k nim přidat další látku,

jako je cement či sádra. Pro přidání těchto látek se vytvoří tuhnoucí hydrokřemičitany a hydrohlinitokřemičitany vápenaté. [14]

Kogbara a kol. [15] se ve své práci zabývali vývojem procesu S/S kontaminované půdy pomocí směsi pojiv. Těmito pojivy byly vápenný hydrát a granulovaná vysokopecní struska. K půdě, která byla kontaminována těžkými kovy a ropnými uhlovodíky, bylo přidáno 5 %, 10 % a 20 % dávek pojiva a různé množství vody. Účinnost procesu byla hodnocena pomocí pevnosti v tlaku, propustnosti, kyselé neutralizační kapacity a hodnotami pH.

1.2.1 Anorganická pojiva

Jedním z nejvíce používaných anorganických pojiv je **portlandský cement**. Je lehce dostupný a má nízkou pořizovací cenu. Portlandský cement je hydraulický cement, který se vyrábí rozemletím slínku a síranu vápenatého jako doplňkové látky. Portlandský cement lze rozdělit do několika skupin podle chemického a minerálního složení. Sleduje se například obsah SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 nebo C_3S (alit), C_2S (belit). [5] Nejvíce se sleduje koncentrace základních hydratačních složek: tricalcium silicate, dicalcium silicate, tricalcium aluminate a tetracalcium aluminoferrite. Pokud se k cementu přidá voda, nastane hydrolyza silikátu vápníku a vzniká hydroxid vápenatý. Reakce pokračuje dále a hydroxid vápenatý reaguje s ostatními sloučeninami a dojde ke tvorbě krystalů. [16]

Portlandský cement je vysoce alkalický a porézní materiál, který obsahuje mnoho alkalických sloučenin. Výhodou čistého portlandského cementu je jeho dostupnost, nízká cena a snadná manipulovatelnost. Při použití portlandského cementu je velmi důležité kontrolovat pH solidifikovaného odpadu. Kontrola pH je zde důležitá pro to, že na pH je závislá rozpustnost a vyluhovatelnost některých kovů v odpadech. Například pro amfoterní kovy (Cd, Cr, Cu, Zn) je rozpustnost závislá právě na pH. Optimální pH pro vysrážení amfoterních kovů je přibližně 10, hodnota pH u samotného portlandského cementu se pohybuje v rozmezí 12,5 až 13,3. Použití portlandského cementu není vhodné pro solidifikaci odpadu, který obsahuje těžké kovy, kde právě alkalické pH portlandského cementu ovlivňuje vyluhovatelnost těžkých kovů. [4]

Nevýhodou použití portlandského cementu je to, že vlastnosti mnohých anorganických a organických látek se negativně ovlivňují s vlastnostmi portlandského cementu. Kvůli možným negativním účinkům portlandského cementu při solidifikaci odpadu se k cementu přidávají různé příměsi. [4]

K portlandskému cementu se přidávají různá aditiva, která zlepšují celkové vlastnosti cementu při solidifikaci. Portlandský cement je možné smíchat s popílkem. Tato směs byla použita při solidifikaci půd, které byly kontaminovány sloučeninami barya, kadmia a organickými sloučeninami jako jsou chlorované uhlovodíky a aromáty. [17] Při solidifikaci průmyslových odpadů obsahujících arsen byla použita směs cementu, vápna a vysokopecní strusky. [18]

Jako náhrada za portlandský cement byla často využívána granulovaná vysokopecní struska. Granulovaná vysokopecní struska vzniká jako vedlejší produkt z výroby železa. V mnoha případech se používá jako náhrada cementu v procesech, kde se požaduje trvanlivost materiálu, vysoká odolnost proti pronikání chloridu a odolnost vůči síranu. Vysokopecní struska je levnější materiál než portlandský cement. [19] Českomoravská cementárna na svých stránkách uvádí, že cena portlandského cementu se pohybuje v rozmezí od 2300 – 2700 Kč/tun [20]. Podle společnosti Arcelormittal Ostrava se cena vysokopecní strusky liší podle velikosti frakce a pohybuje se v rozmezí od 100 do 150 Kč/tun.[21]

Vysokopecní struska má také příznivý vliv na některé vlastnosti při solidifikaci. Použití granulované vysokopecní strusky může snižovat hodnotu pH, může se snižovat oxidačně-redukční potenciál, čímž se snižuje rozpustnost většiny radionuklidů, sráží některé kovy jako sulfidy, které jsou méně rozpustné než hydroxidy těchto kovů a může se snižovat propustnost odpadu. [4] Barth a kol. [22] se zabývali použitím vysokopecní strusky v solidifikaci kontaminovaných sedimentů. Výsledkem jejich práce bylo, že už pouhé 4 % přidaného pojiva výrazně snižují vyluhovatelnost koncentrací niklu a zinku.

Vysokopecní struska byla použita ke S/S nízkoradioaktivního roztoku alkalických solí na Savannah River Plant. Použili vysokopecní strusku dohromady s portlandským cementem a popílkem, což vedlo k výraznému snížení uvolňování chromu, technecia a dusičnanů z odpadu. Odpad obsahoval Cr^{6+} a Tc^{7+} , u kterých došlo ke změnám oxidačních čísel na Cr^{3+} a Tc^{4+} a poté došlo k vysrážení těchto kovů ve formě $\text{Cr}(\text{OH})_3$ a TcO_2 . [23]

1.2.2 Organická pojiva

Organická pojiva se používají na speciální druhy odpadů. Jsou to odpady těžko odstranitelné a odpady, u kterých se mohou během delší doby měnit chemické a fyzikální vlastnosti. Jedná se především o odpady s vysokými koncentracemi nebezpečných látek a o odpady radioaktivní.

Organická pojiva se začala používat proto, že po použití pojiva na bázi cementu může být konečná směs odpadu s pojivem porézní. Tím pádem může dojít k popraskání a k rozpadu produktu solidifikace, čímž může dojít k uvolnění kontaminantů do půdy či do podzemní vody.

I při použití organických pojiv může dojít k narušení tvaru solidifikovaného odpadu a to především pokud je materiál měkký a má nízkou pevnost. Polymery s vyšší pevností v tahu a v tlaku mají tendenci odolávat bobtnání a zachovávají si stejné mechanické vlastnosti. Obecně platí, že organické polymery lze rozdělit do dvou skupin: reaktoplasty a termoplasty. Vzhledem k tomu, že obě skupiny jsou chemicky inertní, nereagují s anorganickými ani s organickými složkami odpadu. Aby byl vytvořen konečný chemicky stabilní odpad, přidávají se ke směsi aditiva. Například při solidifikaci pomocí polybutadienu se někdy provádí předběžná úprava odpadu s aditivou jako je vápno, pecní prach nebo portlandský cement. Tato aditiva zvyšují pH odpadu a snižují rozpustnost toxických kovů obsažených v odpadech. Tato aditiva jsou vhodná i proto, že pokud odpad obsahuje přebytečnou vlhkost, je tato vlhkost sorbována těmito činidly. [5]

Organické polymery mohou být používány při solidifikaci jak *in situ* tak *ex situ*. Polymery s nižší viskozitou při normální teplotě, např.: pryskyřice patřící do skupiny reaktoplastů, jsou více vhodné pro solidifikaci *in situ* než pryskyřice termoplastické. Při použití termoplastických polymerů pro solidifikaci *in situ* je nutné zahřívání zeminy k udržení kapalného skupenství polymeru v průběhu vstříkávání a míchání polymeru se zeminou. [5]

1.2.2.1 Reaktoplasty

Z reaktoplastů se například používají formaldehydové pryskyřice. Proces solidifikace formaldehydovými pryskyřicemi je založen na kondenzační polymeraci, která nastane po přidání kyselého katalyzátoru. [24]

Tekutý odpad se smísí s formaldehydovými pryskyřicemi za vytvoření emulze, ke které se přidá katalyzátor, díky kterému emulze ztuhne. Tato technika se používala v 70-letech k solidifikaci pevných i kapalných radioaktivních odpadů o nízkých koncentracích. [24] Pojivo formaldehydové pryskyřice se skládá z vodné emulze částečně polymerizovaného monomethylol a dimethylol močoviny s malým množstvím (méně než 3 hm %) formaldehydu. Emulze se nechá reagovat za neutrálních nebo alkalických podmínek. Částečná polymerizace se pak provádí za mírně kyselých podmínek a reakce se ukončí úpravou na pH kolem 7 – 8. Konečná polymerizace nastává po smíchání pryskyřice s odpadem a přidáním

slabé kyseliny, která zde slouží jako katalyzátor. U kondenzačních polymerů se v průběhu reakce vytváří voda, což může mít špatný vliv na konečný produkt odpadu. [5]

Z reaktoplastů se pro S/S používá i polybutadien. Polybutadien je polymer, který se běžně používá při výrobě lepidel a tmelů. Okolo roku 1970 byl vyvinut proces pod záštitou US EPA pro zpracování nebezpečných odpadů. Jedná se o makroenkapsulaci, kde se jako organické pojivo používá polybutadien v kombinaci s polyethylenem (termoplast). [25, 26] Tento postup lze použít pro vysušené odpady kalů. [26]

Stabilizace pomocí polybutadienu se někdy provádí za účasti přídatných látek, jako je vápno nebo portlandský cement. Tato aditiva zvýší pH odpadu a tím dojde ke snížení rozpustnosti toxických kovů. Pokud je v odpadu přebytečná vlhkost, tak je sorbována těmito aditivy. K odpadu se přidává malé množství polybutadienu, které ale nemusí dostatečně zapouzdřit částice odpadu. Proto je možné k dalšímu snížení vyluhovatelnosti přidat nízko- či vysokohustotní polyethylen. Polyethylen je možné použít v různých formách a lze použít i recyklovaný materiál. [26]

K S/S lze použít i polyester, které se používají v kombinaci se síťovacím činidlem, např.: monomer styrenu, po zesíťování vznikne pevná forma odpadu. Rychlost zesíťování je ovlivněna vlhkostí a teplotou odpadu. [26] Síťování polyesteru se síťovacím činidlem probíhá tak, že dochází k rozštěpení dvojných vazeb za vzniku radikálů, díky kterým dochází ke spojení jednotlivých řetězců. [27] Jako katalyzátor se obvykle používá organický peroxid, jako je například methyl ethyl keton peroxid nebo benzoyl peroxid, které se rozkládají za vzniku volných radikálů, které řídí síťovací reakci. [28]

Mezi výhody použití reaktoplastů patří schopnost solidifikovat jak suchý odpad, tak mokrý odpad bez předúpravy, relativně nízká provozní teplota (polymerizační reakce může být zahájena při teplotě okolí), dobré mechanické vlastnosti konečné formy odpadu, odolnost proti mikrobiální degradaci nebo například možnost solidifikace *in-situ*. Naopak proces použití reaktoplastů je omezován především vysokými pořizovacími náklady, může také docházet k interakci mezi částicemi odpadu a použitým polymerem.

1.2.2.2 Termoplasty

Termoplasty jsou polymery, které jsou tvořeny dlouhými řetězci makromolekul. Řetězce jsou spojeny mezimolekulárními silami (van der Waalsovými silami, vodíkovými můstky).

Pokud termoplast zahřejeme, dojde k zeslabení těchto sil a polymer se stává tavitelným. Po ochlazení dochází opět k vytvrzení polymeru bez ovlivnění jeho původních vlastností.

Termoplasty mohou být použity pro enkapsulaci odpadu, který se smíchá s roztaveným polymerem. Po vychladnutí se vytvoří pevná monolytická forma odpadu. Při použití termoplastů neprobíhá žádná chemická reakce. Z termoplastů se pro S/S používá bitumen či polyethylen.

Bitumen je termoplast o vysoké molekulové hmotnosti, který se skládá ze směsi organických pevných látek a organických kapalin a olejů. Používá se hlavně jako základ pro asfaltové silnice a střešní krytiny, ale je i vhodný pro solidifikaci odpadu. Bitumen málo propouští vodu, je odolný proti kyselinám, zásadám a solím. Při relativně nízkých teplotách má nízkou viskozitu, což umožňuje dobrou mísitelnost s pevnými částicemi odpadu. [26]

Bitumen byl poprvé použit pro solidifikaci radioaktivního odpadu v Belgii v roce 1960. Může se vyskytovat v různých formách, jako je destilovaný bitumen, který má bod měknutí 34 – 65 °C, oxidovaný bitumen (70 – 140 °C), popraskaný bitumen (77-85 °C) a emulgovaný bitumen. [29]

Pro solidifikaci odpadu se nejvíce používají destilovaný a oxidovaný bitumen. Toto pojivo je vhodné pro radioaktivní odpady o nízké koncentraci, pro odpady ze spaloven, pro solidifikaci kalů a rozpouštědel. Solidifikace bitumenem se používá v Belgii, Francii, Anglii, Polsku, Rusku, Korei a v Japonsku. [26]

Mezi výhody použití bitumenu patří:

- Relativně nízké náklady na materiál
- Nízké provozní teploty ve srovnání s procesy vitrifikace. Teploty při bitumenaci se pohybují v rozmezí 150 – 230°C, vitrifikace vyžaduje teplotu až 800°C.

Použití bitumenu je limitováno hořlavostí a také nízkou tepelnou vodivostí. Hořlavost je podporována přítomností dusičnanů a jiných oxidačních činidel v odpadech, které snižují bod vzplanutí bitumenu. [29] K požáru a k následné explozi došlo v Japonsku při bitumenizaci radioaktivního odpadu, kde ve vodném koncentrátu byly obsaženy dusičnany. [30]

Existuje několik metod použití bitumenu při S/S radioaktivního odpadu. Jednou z metod je použití přehřátého roztaveného bitumenu v odpařovači, do kterého se vstříkují kapalné odpady. Voda se z odpadu vypaří a zbylé částice solí a jiné odpadní látky se poté smíchají s bitumenem a směs se nechá vychladnout a ztuhnout. Další metodou je použití extrudéru

s dvojitým šroubem. Pevné nebo kapalné odpady se spolu s roztaveným bitumenem přivádí do extrudéru a průběžně se mísí. Ze směsi je odváděna odpadní voda, která je vedena několika vakuovými porty a kondenzuje. Kondenzát se vrací zpět do procesu a to tak dlouho, dokud je stále radioaktivní. Po snížení nebezpečných vlastností je směs vypuštěna do bubny pro chlazení, kde dojde ke ztuhnutí směsi. [31]

Polyethylen je termoplastický polymer, který se rozpouští v roztavené viskozni kapalině. Může být použitý pro mikroenkapsulaci nebo makroenkapsulaci odpadu. Pokud je enkapsulován odpad s malými částicemi, dojde k vytvoření roztavené homogenní směsi a po ochlazení vzniká pevný blok solidifikovaného odpadu. Částice odpadu jsou součástí polymerní matrice. V případě větších částic (>60 mm; olovo) lze polyethylen použít na vytvoření nepropustného obalu kolem částic odpadu, tím se minimalizuje vyluhovatelnost do životního prostředí. [26]

Polyethylen se vyrábí polymerizací ethylenu. Finální struktura plastu je závislá na tom, k jakému účelu bude polymer použit. Polyethylen se vyskytuje ve dvou formách – nízko-hustotní polyethylen (LDPE) a vysokohustotní polyethylen (HDPE). [33] LDPE má nižší teplotu tavení (120 °C) než HDPE (180°C), a proto se častěji používá pro enkapsulaci odpadu. [26]

Polyethylen má pro solidifikaci odpadu mnoho výhod:

- Nízké teploty procesu
- Kompatibilita s různými druhy odpadu
- Odolnost k mikrobiálnímu rozkladu
- Mechanická odolnost konečných forem odpadu
- Odolnost proti radioaktivnímu záření
- Nízká vyluhovatelnost

Další výhodou je to, že jedna látka může být použita jak pro mikro- tak makroenkapsulaci, obě technologie přitom mohou být provozovány na jednom přístroji. Při použití polyethylenu nedochází k reakci mezi odpadem a solidifikačním pojivem. Je zde také možnost přetavení konečného produktu solidifikace. Náklady na polymerní matrici mohou být nižší, protože je zde možnost použití recyklovaných plastů.

Makroenkapsulace polyethylenem se používá ve státě Tennessee Oak Ridge. Makroenkapsulace se zde provádí tak, že se ztuhlý odpad vloží do připraveného polyethylenového válce, který je bezpečně uzavřen plastovým uzávěrem.

1.2.3 Organokřemičitá pojiva

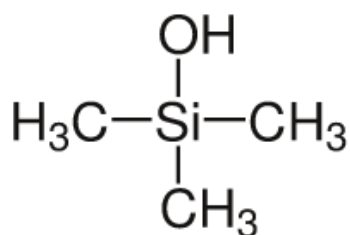
První zmínka o sloučeninách obsahující křemík, uhlík či ethylether popsal francouzský vědec Ebelmen v roce 1844. V roce 1963 Fridl a Craft poprvé syntetizovali tetraethylsilan obsahující vazbu Si-C. Tetraethylsilan byl připraven z tetrachlorsilanu a diethylzinku. Tetraethylsilan se připravoval ve skleněné zatavené trubici při teplotě 140 – 160 °C. [33]

Organokřemičité pojiva jsou organické sloučeniny, které obsahují vazbu C-Si. Dají se zařadit do skupiny hybridních polymerů – jsou jak organické, tak anorganické. Silikonové polymery vykazují řadu vynikajících povrchových vlastností, jako je například nízká povrchová energie a vysoká flexibilita, díky které mohou polymeru dosahovat vysokých molekulových hmotností. Silikonové polymery mají vynikající fyzikální vlastnosti, jsou vodoodpudivé, jsou tepelně stabilní a mají vysokou odolnost proti chemikáliím a UV záření. [34]

Organokřemičité sloučeniny se připravují hydrolyzou alkyl- a aryl-chlorsilanů. Křemíkové atomy v polymeru jsou spojeny kyslíkovými můstky a zbylé valence jsou vázány na uhlíkové zbytky. Alkyl- a aryl-chlorsilany se připravují přímou syntézou alkyl či aryl chloridů a elementárního křemíku za teploty 250 až 450 °C. Jako katalyzátor zde slouží měď. Organokřemičité sloučeniny vynikají tepelnou a světelnou stabilitou díky siloxanové vazbě (O-Si-O). [35]

V současné době se vyrábí široká škála organokřemičitých sloučenin o vysokých molekulových hmotnostech, které se vyskytují prakticky ve všech průmyslových odvětvích vzhledem k vlastnostem, které silikonové sloučeniny mohou výrazně zlepšit kvalitu materiálu a zvýšit jeho životnost. V závislosti na jejich chemickém složení, na struktuře a na molekulové hmotnosti se mohou silikonové sloučeniny vyskytovat v různých modifikacích. Používají se jako kapaliny, oleje, maziva, elastomery nebo jako silikonové polymery pro laky či plastové lamináty. [35]

Silanoly vznikají hydrolyzou halogenkřemičitých sloučenin, které obsahují nestabilní vazbu Si-X (X = Br, Cl). Německý chemik Albert Ladenburg jako první popsal triethylsilanol v roce 1871. Strukturní vzorec je znázorněn na *Obr. 1*.



Obr. 1: Strukturální vzorek triethylsilanolu

Silanoly podléhají kondenzaci a vznikají siloxany. Reakce 1 popisuje reakci halogenkřemičité sloučeniny s vodou za vzniku hydroxytriorganosilanolu. Ten podléhá kondenzaci, která vede ke vzniku hexaorganodisiloxanu.

Výsledný produkt reakce je závislý na hodnotě pH. Při pH vyšším než 7 vznikají lineární oligomery, při pH nižším než 7 vznikají cyklické oligomery.



Do skupiny siloxanů se řadí i polydimethylsiloxan, který patří mezi nejdůležitější siloxanové polymery. Používá se jako propustný kaučukový polymer. Má nízkou teplotu skelného přechodu, čímž lze vysvětlit jeho propustnost vůči plynům.

Siloxany mohou podléhat polymerizaci, která vede ke vzniku silikonů (polysiloxanů).

Silikony jsou vysokomolekulární látky, které obsahují atom křemíku, kyslíku a organické radikály, které jsou navázány na atom křemíku. Přípravu silikonů doprovází některé procesy:

- Hydrolytická kondenzace
- Polykondenzace sloučenin vzniklých hydrolytickou kondenzací
- Katalytická polymerace nebo přeskupení cyklických produktů hydrolytické kondenzace
- Polykondenzace nebo kopolykondenzace produktů vzniklých hydrolytickou kondenzací s různými organickými sloučeninami. [35]

Silikony se vyskytují prakticky ve všech průmyslových odvětvích. Mohou se používat jako nátěrové látky, jako spojovací materiály či jako ochranné prostředky.

Silikony se vyskytují v několika formách:

- Silikonové pryskyřice
- Silikonové kaučuky
- Silikonové oleje

Silikonové pryskyřice jsou organokřemičité látky, které se v průmyslu používají jako nátěrové hmoty (tvrdidla, urychlovače). Po smíchání s řadou dalších látek vzniká velmi stabilní vrstva, která může být použita i na takové materiály, kde normální vrstvy nedrží, např. kovové materiály. Pryskyřice jsou tepelně stabilní a vodoodpudivé, jsou odolné proti rozpouštědlům a slunečnímu záření. Silikonové pryskyřice se používají v barvách, lacích a lisovacích hmotách.

Silikonové kaučuky vynikají tepelnou stabilitou jak při vysokých (250 °C) tak při nízkých teplotách (-75 °C). Kaučuky jsou odolné také chemicky, často se používají jako materiál na výrobu implantátů pro krevní cévy.

Poslední skupinou silikonů jsou silikonové oleje, které jsou také tepelně odolné. Používají se jako maziva, protože jejich viskozita zůstává prakticky neměnná při různých teplotách. Silikonové oleje jsou voděodpudivé, a proto se tyto látky používají jako ochranná látka na zdi, textilie nebo kůži. Silikonové oleje se také používají v lékařství jako přídavná látka do krémů, např. při léčbě ekzémů, protože zabraňují kontaktu kůže s látkami způsobujícími přecitlivělost.

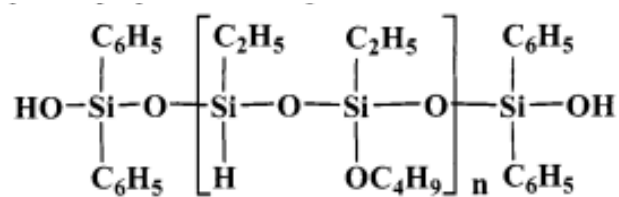
V současné době jsou silikony vyráběny v různých formách:

- Oligomery s lineárním nebo cyklickým řetězcem (silikonové kapaliny)
- Polymery s lineárním řetězcem (silikonové elastomery)
- Polymery s rozvětveným řetězcem [36]

Silikonové kapaliny se řadí do skupiny oligoorganosiloxanů a jsou široce používány v různých oblastech průmyslu. Mají poměrně nízkou molekulovou hmotnost (160 až 25 000). Podle struktury jsou rozděleny do cyklických a lineárních oligomerů. Při změně teploty u nich dochází k malé změně viskozity materiálu, mají nízký bod tuhnutí a jsou tepelně odolné, nepodléhají korozi a mají dobré tlumící vlastnosti. Vzhledem k malé změně viskozity v závislosti na teplotě jsou silikonové kapaliny používány v různých hydraulických systémech, v brzdách automobilů apod. [35]

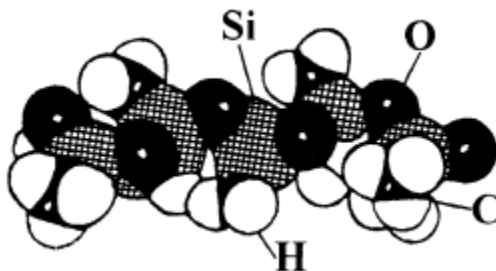
Silikonové kapaliny jsou voděodpudivé a lze je použít k ošetření textílie. Upravená textílie neztrácí své vlastnosti a vzhledem se neliší od textílie, která není upravená. Na textílii se

nejčastěji používá organohydrosiloxan s fenylovou, ethylovou a butolovou skupinou v hlavních řetězci. Strukturální vzorec je na *Obr. 2*.



Obr. 2: Organohydrosiloxan

Další skupinou jsou silikonové elastomery, které byly vyvinuty relativně nedávno. I přesto jsou ale velice využívány v různých odvětvích, díky jejich vlastnostem. Jsou odolné vůči velkému rozsahu teplot, která se odvíjí od struktury polymeru (*Obr. 3*).



Obr. 3: Struktura dimethylsiloxanového řetězce

Spirálovitá struktura způsobuje, že vazby Si-O-Si jsou chráněny organickými radikály na vnější straně řetězce. Pokud dojde ke zvýšení teploty, spirála se uvolní a některé části řetězce Si-O-Si ztrácejí ochranu organických radikálů, tím se zvýší adhezní síly mezi molekulami a molekula se stává více mobilní. [35]

Na počtu siloxanových vazeb (Si-O-Si) je závislá také pružnost a odolnost silikonových kaučuků. Čím větší je molekulová hmotnost elastomeru, tím větší je jeho pružnost a mechanická pevnost. [35]

Silikonové elastomery mají mnohem větší molekulovou hmotnost než silikonové kapaliny. Podle molekulové hmotnosti se dělí na nízkomolekulární, které mají molekulovou hmotnost v rozmezí od 25 000 do 75 000), a vysokomolekulární s molekulovou hmotností od 400 000 do 1 000 000. Silikonové kaučuky jsou zajímavé také tím, že mají malou zbytkovou deformaci. Mají také vysokou odolnost proti rozpouštědlům a olejům. [34]

Jednou z nejdůležitějších oblastí použití silikonových kaučuků je letectví. Zde se používají jako těsnící materiály díky jejich odolnosti v nízkých teplotách, které jsou ve vysokých nadmořských výškách, také odolávají koncentracím ozonu a různým povětrnostním vlivům. Kromě letectví se používají i v Severním ledovém oceánu, kde slouží jako ochrana elektrod při kontrole v uhelných dolech. Okolní teplota se pohybuje hluboko pod bodem mrazu, zatímco teplota uvnitř vložky chránící elektrodu se pohybuje nad 300 °C. [35]

Silikonové laky jsou vysokomolekulární polymery s rozvětvenou strukturou. Díky jejich rozpustnosti v organických rozpouštědlech se používají ve formě roztoků. Roztok laku s rozpouštědlem je nastříkán na plochu, kde se vytvoří film a dojde k odpaření rozpouštědla. Stejně jako ostatní silikonové polymery jsou silikonové laky odolné proti vodě, vlhkosti, teplu a kyselinám či zásadám. Jejich vlastnosti lze regulovat počtem siloxanových vazeb v molekule. [35]

Stejně jako silikonové kapaliny se silikonové laky používají jako ochranná bariéra, která brání slepování různých materiálů na kov. Silikonové laky se používají v potravinářském průmyslu v různých technologických procesech. Také se používají v elektrotechnice při výrobě izolačních materiálů.

Jak již bylo řečeno, silikonové polymery se vyskytují prakticky ve všech průmyslových odvětvích. Používají se v potravinářství, v letectví, používají se jako spojovací materiály, jako tmely, ochranné bariéry nebo jako impregnace textilií a materiálů jako jsou například kovy, sklo nebo zdivo.

Tyto polymery mají vynikající fyzikální vlastnosti. Jsou odolné ve velkém rozsahu teplot, odolávají kyselinám a zásadám, jsou vodoodpudivé a odolné proti vlhkosti.

Použití silikonových polymerů při solidifikaci odpadu není nejběžnější metodou. V mnoha případech se jako doplňková látka při S/S cementem použily křemičité přísady ke zlepšení fyzikálních vlastností odpadu nebo ke zlepšení struktury konečného produktu S/S. [37, 38, 39]

2 CÍLE PRÁCE

Hlavním cílem práce je použití ogranokřemičitých polymerů, které jsou komerčně dostupné, na stabilizaci a solidifikaci modelového odpadu.

Druhým cílem je na základě vyluhovacích testů posoudit účinnosti S/S pro jednotlivé kovy obsažené v modelovém odpadu při použití silikonových polymerů.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité přístroje

U výluhu odpadu bylo měřeno pH na přístroji WTW seriesinoLab pH 730, vodivost byla měřena na přístroji WTW seriesinoLab Cond 730. Obsah kovů byl analyzován na atomovém absorpčním spektrometru s označením GBC 933 AA od výrobce G, Australiaequipment PTY LTD Australia.

3.2 Použité materiály

3.2.1 Použité látky na přípravu modelového odpadu

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - firma LACHEMA n.p. Brno, závod Neratovice

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - firma LACHEMA n.p. Brno, závod Neratovice

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - firma LACHEMA n.p. Brno, závod Neratovice

ZnCl_2 - firma LACHEMA n.p. Brno, závod Neratovice

Štěrka čedičový černý – firma JK Animals

3.2.2 Použité přípravky obsahující methylsilikonové pryskyřice

Všechny použité silikonové přípravky jsou od firmy Lučební závody a.s. Kolín.

3.2.2.1 Lukofob ELX

Lukofob ELX je vodou ředitelný silikonový přípravek. Jedná se o vodnou emulzi methylsilikonové pryskyřice, která je určena k povrchové impregnaci porézních a méně porézních silikátových materiálů, jako jsou přírodní a umělý kámen, betonové plochy, střešní krytiny aj. [40]

V Tab. 2 jsou uvedeny parametry, které uvádí dodavatel na svých webových stránkách.

Tab. 2: Základní parametry uváděné výrobcem [40]

Barva a vzhled	Mléčně bílá kapalina
Obsah účinné složky (%)	Min. 33 %
Hustota (kg/m^3)	1000 – 1010

pH	2 – 7
Viskozita (mPa·s/20 °C)	60 - 80
Emulgační systém	Neionogenní
Mísitelnost s vodou	Neomezená

3.2.2.2 Lukosil M130

Lukosil patří do skupiny silikonových laků, které se dodávají ve formě roztoků v organických rozpouštědlech. Mají řadu vynikajících vlastností, jako je teplotní odolnost, hydrofobní vlastnosti, separační vlastnosti filmů nebo odolnost proti povětrnosti a UV záření.

Lukosil M130 patří mezi methylsilikonové laky. Je to roztok silikonové pryskyřice a jako rozpouštědlo je použit xylen. [41]

Tab. 3: Základní parametry uváděné výrobcem[41]

Obsah netěkavých složek (%)	50 ±2
Měrná hmotnost (kg/m ³)	1000 – 1020
Viskozita (mPa·s/20 °C)	30 – 40
Konzistence	24 – 51
Číslo kyselosti (mg KOH/g)	0,02
Třída hořlavosti	2
Bod vzplanutí (°C)	27
Doba schnutí	Max. 8 hodin
Tepelná odolnost	Max. 230°C

3.2.2.3 Lukopren N1000

Lukopren N1000 je silikonový polymer, který po přidání katalyzátoru vytvoří silikonovou pryž. Lukopren N1000 se používá k zalévání součástek v elektronice, k plošnému lepení skel. Vulkanizát je odolný vůči povětrnostním vlivům, slunečnímu záření, odolává tepelnému zatížení a chemickému působení slabých kyselin. [42]

Tab. 4: Parametry polymeru Lukopren N1000 uváděné výrobcem [42]

Barva	Transparentní
Viskozita (mPa·s)	2000 – 2500
Hustota (kg/m ³)	980

K vulkanizaci Lukoprenu je nutné přidat katalyzátor. Po přidání 3,5 hm% katalyzátoru je doba tuhnutí 2 hodiny. [42]

Tab. 5: Parametry vulkanizátu uváděné výrobcem [42]

Tvrdość (°ShA)	20 -25
Pevnost v tahu (Mpa)	0,4 – 0,5
Tažnost (%)	120 – 130
Lineární smrštění (%)	Max. 0,5
Tepelná odolnost (°C)	-50 až +180

3.2.2.4 Lukopren N5541

Lukopren N5541 je červenohnědá viskózní pasta, která po vulkanizaci vytváří silikonovou pryž, která má vysokou tepelnou odolnost. Lukopren N5541 je určený k výrobě forem na odlévání nízkotavných kovů a pryžových součástek s vysokou tepelnou vodivostí. Díky vyšší tepelné odolnosti je vhodný k zalévání součástek v elektrotechnice a elektronice. Viskozita Lukoprenu N5541 je při teplotě 20 °C 20 Pa·s. [43]

Tab. 6: Parametry vulkanizátu[43]

Tvrdość (°ShA)	50 -55
Pevnost v tahu (Mpa)	3,0
Tažnost (%)	120
Lineární smrštění (%)	0,5
Hustota (kg/m ³)	1200

Tepelná odolnost °C	-50 až +250
Měrná odpor ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Min. 10^{12}
Elektrická pevnost (kV/mm)	Min.13

U všech silikonů byl proveden výluh bez použití odpadu, čímž se zjistilo, zda silikonky neobsahují kovy, které byly analyzovány ve výluhu odpadu. Těmito kovy jsou zinek, měď, olovo a kadmium. Výluh silikonů byl proveden tak, že 100 g jednotlivých silikonů se nechalo vytvrdit a po vytvrzení byl proveden výluh podle normy ČSN EN 12457. U všech výluhů bylo změřeno pH a vodivost a byla zjištěna koncentrace jednotlivých kovů, výsledky jsou uvedeny v *Tab. 7*.

Tab. 7: Základní parametry charakterizace jednotlivých silikonů

silikon	Cu [$\mu\text{g/ml}$]	Zn [$\mu\text{g/ml}$]	Pb [$\mu\text{g/ml}$]	Cd [$\mu\text{g/ml}$]	Υ [$\mu\text{S/cm}$]	pH [1]
Lukofob ELX	0,019	0,106	0	0,013	597	3,1
Lukosil M130	0,026	0,017	0,015	0,002	40	7,1
Lukopren N1000	0,007	0,014	0	0,009	60,5	7,3
Lukopren N5541	0,01	0,025	0	0,011	15	6,2

Koncentrace kovů se pohybují ve stopových koncentracích, a proto nebyly tyto koncentrace odečítány od koncentrací zjištěných při S/S modelového odpadu.

3.3 Příprava modelového odpadu

Pro přípravu modelového odpadu byl jako inertní nosič použit šterk čedičový černý od firmy JK animals. Velikost dodaného čediče byla v rozmezí od 5 do 10 mm. Čedič byl mlet v kulovém mlýnu, dokud jeho velikost částic nebyla menší než 100 μm a byl uchován pro další použití v uzavíratelném plastovém boxu. Pro přípravu modelového odpadu bylo použito 500 g rozemletého čediče, který byl smíchán se 120 ml zásobního roztoku (ZR) modelové odpadní vody (roztok byl připraven rozpuštěním látek uvedených v *Tab. 8* v 1 litru destilované vody). Takto připravené směs byla vysušena při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti. Po vysušení byla směs rozdroena ve třecí misce a uložena v plastové uzavíratelné nádobě do doby jejího dalšího použití.

Tab.8: Složení zásobního roztoku modelové odpadní vody

Sloučenina	Navážka [g]	Procentuální zastoupení kovu ve sloučenině [%]	Hmotnostní koncentrace složek [mg/ml]	Skutečná koncentrace kovu [mg/ml]
ZnCl ₂	165,1	47,97	79,198	74,30
CuCl ₂ ·2H ₂ O	36,11	37,27	13,458	11,94
Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	110,25	36,45	24,287	20,85
Pb(NO ₃) ₂	1,05	62,56	0,657	0,608

Všechny použité chemikálie byly vyrobeny firmou LACHEMA n.p. Brno, závod Neratovice.

U čediče, ZR a u čediče se zásobním roztokem byly podrobeny výluhu podle ČSN EN 12457. Po uplynutí doby vyluhování byl vzorek filtrován přes skleněný filtr. U zfiltrovaného výluhu bylo měřeno pH, vodivost a obsah kovů na atomovém absorpčním spektrometru, které posloužily k základní charakterizaci modelového odpadu (Tab. 9).

Čedič měl hodnotu pH 7,0 a kontaminování čediče tato hodnota mírně vzrostla na hodnotu pH 7,5. Vodivost u ZR byla 85 700 μS/cm, tato hodnota klesla po smíchání ZR s čedičem na hodnotu 906 μS/cm.

Tab.9: Základní parametry charakterizace modelového odpadu

	Cu [mg/g]	Zn [mg/g]	Pb [mg/g]	Cd [mg/g]	Y [μS/cm]	pH
Čedič	$0,33 \cdot 10^{-3}$	0,159	0	0,454	7,48	7,0
ZR	119,375	743	6,075	208,50	85700	3,2
Čedič se ZR	$0,39 \cdot 10^{-3}$	1,68	0	5,60	906	7,5
Čedič se ZR (teoreticky)	2,87	17,83	0,15	5,00	-	-

3.4 Stabilizace/solidifikace modelového odpadu

Modelový odpad byl smíchán v uvedených poměrech (viz *Tab. 10*) se silikonovým přípravkem za neustálého míchání na vrtulovém míchadle po dobu 15 minut. Následně byl vpraven do uzavíratelné plastové vzorkovnice a vytvrzován po nezbytně nutnou dobu v sušárně při teplotě 50 °C nebo byly ponechány samovolně k vytvrzení.

*Tab.10: Váhové poměry jednotlivých komponent
pro přípravu solidifikátů*

Obsah silikonu [hm%]	Hmotnost prys- kyřice [g]	Hmotnost odpa- du [g]
0	0	100
1	1,01	100
5	5,26	100
10	11,11	100
15	17,65	100
20	25,00	100
25	33,33	100
30	45,86	100
100	100	0

Po vytvrzení byla vzniklá tělesa vyjmuta ze vzorkovnice a podrobena vyluhovacímu testu dle normy ČSN EN 12457. Bylo odebráno 100 g směsi odpadu a silikonu, který byl smíchán s 1 litrem destilované vody. Po uplynutí 24 hodin míchání vzorkovnice na třepače byl výluh zfiltrován přes skleněný filtr.

U výluhu bylo měřeno pH na přístroji WTW seriesinoLab pH 730, vodivost (WTW seriesinoLabCond 730) a obsah kovů na přístroji GBC 933 AA (výrobce G, Australiaequipment PTY LTD, Australia).

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

U všech typů silikonů byla porovnávána závislost vodivosti a pH na množství použitého silikonu při S/S. Na pH je závislé to, zde dochází k desorpci určitého kovu z materiálu. U kadmia s rostoucím pH klesá rozpustnost. Při nižším pH (6 – 7) dochází k desorpci kadmia, při zvýšené kyselosti dochází k uvolnění kadmia ze sedimentů a tedy i k výraznému zvýšení jako koncentrace ve vodě. Stejně jako u kadmia dochází u olova ke snižování rozpustnosti se vzrůstajícím pH.

Naopak konduktivita popisuje, jak dobře je látka schopná vést elektrický proud. Pokud je látka dobrý vodič, je hodnota konduktivity vysoká. Naopak látky s nízkou hodnotou konduktivity jsou špatně vodivé látky.

4.1 S/S použitím přípravku Lukofob ELX

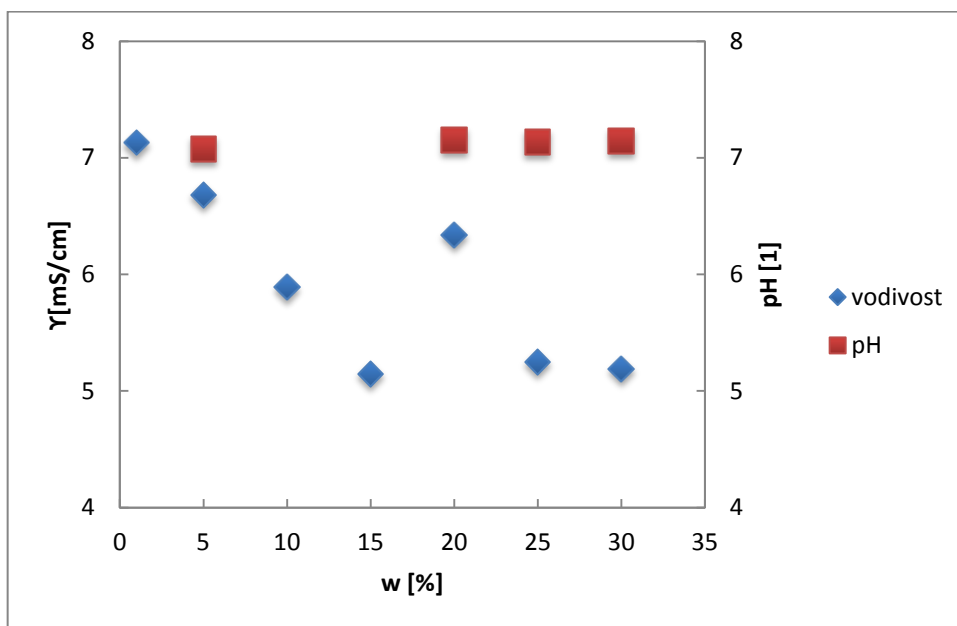
Modelový odpad byl smíchán s Lukofobem v poměrech uvedených v *Tab. 9*, po vytvrzení silikonu bylo odebráno 100 g směsi a podle normy ČSN EN 12457 byl proveden výluh odpadu. Změřené koncentrace jsou uvedené v *Tab. 10*. U výluhu bylo změřeno pH a vodivost, které jsou také uvedeny v *Tab. 10*. U hodnot pH a vodivosti jsem využila statistického zpracování dat pro určení toho, zda nějaká z hodnot není odlehlá. Odlehlé hodnoty jsem počítala podle Grubbsova testu a Dean-Dixonova Q-testu. Podle obou testů vychází, že u hodnot pH jsou 3 odlehlé hodnoty (označené červeně s hvězdičkou). Kvůli odlehlosti hodnot byly tyto hodnoty vyloučeny z dalšího zpracování.

Tab. 11: S/S modelového odpadu pomocí přípravku Lukofob ELX

Hmotnostní procenta LFB [%]	Cu [μg/g]	Zn [mg/g]	Pb [μg/g]	Cd [mg/g]	γ [mS/cm]	pH
1	0,4	1,045	0	3,84	7,13	6,7*
5	0,47	1,125	0	4,08	6,68	7,1
10	0,42	1,09	0	3,665	5,89	3,4*
15	0,65	1,03	0	3,38	5,15	5,9*
20	0,66	1,988	0,15	4,77	6,34	7,1
25	0,95	1,367	0,07	3,22	5,25	7,1
30	0,84	1,424	0,10	3,43	5,19	7,1

Z naměřených hodnot byl sestaven graf, který porovnává vliv pH a vodivosti na objemových procentech použitého Lukofobu. Ze závislosti lze vyčíst klesající tendenci vodivosti

z hodnoty 7,13 mS/cm až na hodnotu 5,15 mS/cm u množství Lukofobu 15 %. Od této hodnoty je vodivost prakticky konstantní až na výkyv u $w=20$ %. U této hodnoty vodivost mírně vzroste na hodnotu 6,34 mS/cm. Hodnoty pH jsou 7,1, dalo by se tedy říci, že hodnota pH je konstantní po vyloučení odlehlých hodnot.



Obr. 4: Závislost vodivosti a pH na hmotnostních procentech Lukofobu ELX

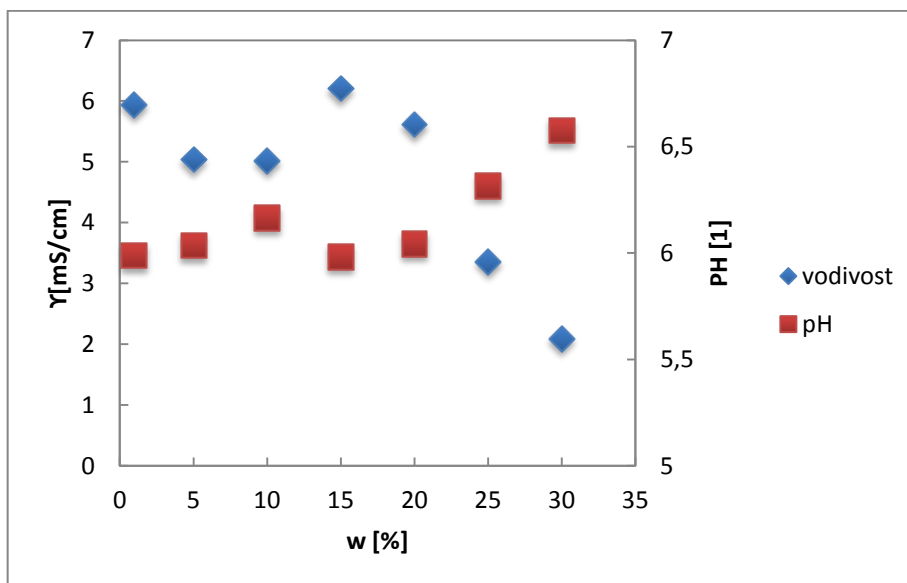
4.2 S/S použitím přípravku Lukosil M130

U hodnot vodivosti a pH u výluhu odpadu s použitím silikonu M130 nebyla ani jedna z hodnot odlehlá. U použití silikonu Lukosil M130 klesá vodivost s množstvím použitého silikonu, oproti tomu hodnoty pH vzrůstají s množstvím použitého silikonu.

Tab. 12: S/S modelového odpadu pomocí přípravku Lukosil M130

w Lukosil M130 [%]	Cu [mg/g]	Zn [mg/g]	Pb [μ g/g]	Cd [mg/g]	Υ [mS/cm]	pH
1	0,024	12,41	3,84	7,35	5,94	6,0
5	0,024	10,49	4,51	6,44	5,04	6,0
10	0,018	10,73	5,44	5,76	5,02	6,2
15	0,047	13,65	2,39	7,55	6,21	6,0
20	0,036	14,50	3,99	6,76	5,62	6,0
25	0,011	6,125	2,57	3,48	3,36	6,3
30	0,002	3,62	1,39	2,16	2,09	6,6

Z grafu lze lépe vyčíst trendy vodivosti a pH. Dalo by se říci, že hodnoty vodivosti a pH spolu korespondují. Pokud poklesne hodnota vodivosti, zároveň vzroste hodnota pH. U množství silikonu 15 % hodnota vodivosti vzroste na 6,21 mS/cm a zároveň pH poklesne na hodnotu 6,0. Vodivost má nejnižší hodnotu při 30 % použitého silikonu, kdy je vodivost 2,09 mS/cm a zároveň je u tohoto množství použitého silikonu nejvyšší pH (6,6).



Obr. 5: Závislost vodivosti a pH na hmotnostních procentech Lukosilu M130

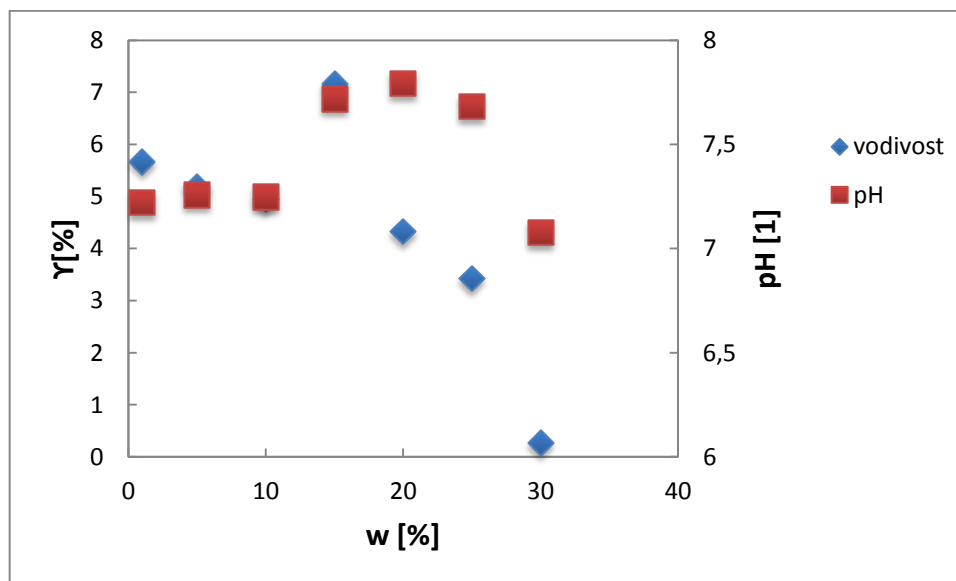
Z důvodu toho, že obsah kovů při použití Lukosilu M130 popsán v kapitole 4.5.2, nebyl pro všechny měřené kovy ve vyhovujících hodnotách, byla solidifikace Lukosilem M130 provedena ještě jednou. Ve druhém případě bylo k zásobnímu roztoku modelové odpadní vody přidáno 2 ml kyseliny dusičné. Tím se zabránilo vysrážení kadmia.

Koncentrace jednotlivých kovů a hodnoty pH a vodivost jsou znázorněny v Tab. 13.

Tab. 13: S/S modelového odpadu pomocí Lukosilu M130

w [%]	Cu [mg/g]	Zn [mg/g]	Pb [mg/g]	Cd [mg/g]	γ [mS/cm]	pH
1	0,00349	2,195	0	3,945	6,17	7,6
5	0,00138	2,24	0	3,795	4,75	7,8
10	0,00321	2,02	0	3,44	7,24	7,8
15	0,00278	0,48	0	3,09	7,17	7,7
20	0,00249	0,245	0	1,535	4,33	7,8
25	0,00324	0,2	0	1,135	3,43	7,7
30	0,00318	0,09	0	0,13	0,266	7,1

Z hodnot byl vytvořen graf závislosti vodivosti a pH na hmotnostních procentech použitého silikonu. V tomto případě je rozdíl mezi trendem pH a vodivostí oproti ostatním případům. V ostatních případech je přibližně od 15 hm % použitého silikonu viditelný nárůst pH a zároveň pokles vodivosti. Při použití Lukosilu M130 na odpad, který byl kontaminován ZR odpadní vody, která byla okyselena kyselinou dusičnou, klesá pH od 15 hm% a zároveň klesá i vodivost.



Obr. 6: Závislost vodivosti a pH na hmotnostních procentech použití Lukosilu M130

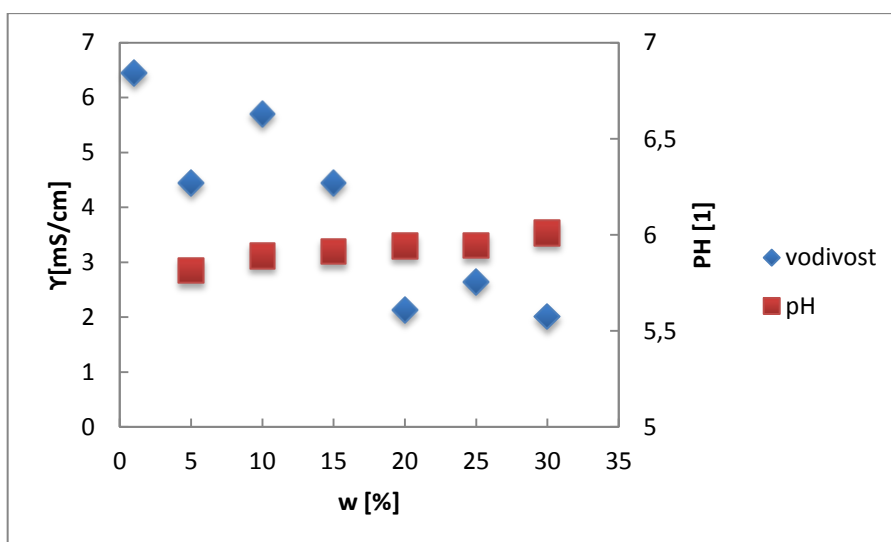
4.3 S/S použitím přípravku Lukopren N1000

U výluhu solidifikátu za použití Lukoprenu N1000 bylo také měřeno pH a vodivost, u kterých bylo použito statistické zpracování na zjištění odlehlých hodnot. U vodivosti nebyla zjištěna žádná odlehlá hodnota, u hodnot pH byla jedna odlehlá hodnota a to u 1 % použitého silikonu. Hodnota pH zde byla 3,4 a podle Grubbsova a Studentova rozdělení je tato hodnota odlehlá.

Tab. 14: S/S modelového odpadu pomocí přípravku Lukopren N1000

W Lu-kopren N1000 [%]	Hmotnost katalyzátoru [g]	Cu [mg/g]	Zn [mg/l]	Pb [mg/g]	Cd [mg/g]	Υ [mS/cm]	pH [1]
1	0,04	0,074	14,51	0,00164	6,945	6,45	3,4*
5	0,20	0,055	9,31	0,00180	4,875	4,45	5,8
10	0,40	0,066	12,18	0,00352	6,56	5,70	5,9
15	0,64	0,043	9,315	0,00697	4,765	4,45	5,9
20	0,92	0,027	4,24	0,00340	2,205	2,13	5,9
25	1,23	0,048	5,36	0,00190	3,083	2,64	5,9
30	1,56	0,047	3,86	0,00160	2,44	2,01	6,0

Z naměřených hodnot uvedených v Tab. 13 byl sestrojen graf závislosti vodivosti a pH na hmotnostních procentech použitého silikonu. Z grafu lze vyčíst klesající tendenci vodivosti se vzrůstajícím množstvím použitého silikonu. Nejvyšší hodnota vodivosti je u 1 % použitého silikonu, kdy je hodnota 6,45 mS/cm. Nejnižší hodnota vodivosti je poté u největšího množství použitého silikonu, kdy má vodivost hodnotu 2,01 mS/cm. Se vzrůstajícím množstvím použitého silikonu roste pH výluhu. Nejnižší hodnota byla u 1 % použitého silikonu, statistickým zpracováním ale byla tato hodnota určena jako odlehlá. Nejnižší hodnota pH je tedy u 5 hm. % silikonu, kdy je hodnota pH 5,8. Hodnoty pH mírně vzrůstají až na hodnotu 6,0 u 30 hm. % použitého silikonu.



Obr. 7: Závislost vodivosti a pH na hmotnostních procentech

Lukoprenu N1000

4.4 S/S použitím přípravku Lukopren N5541

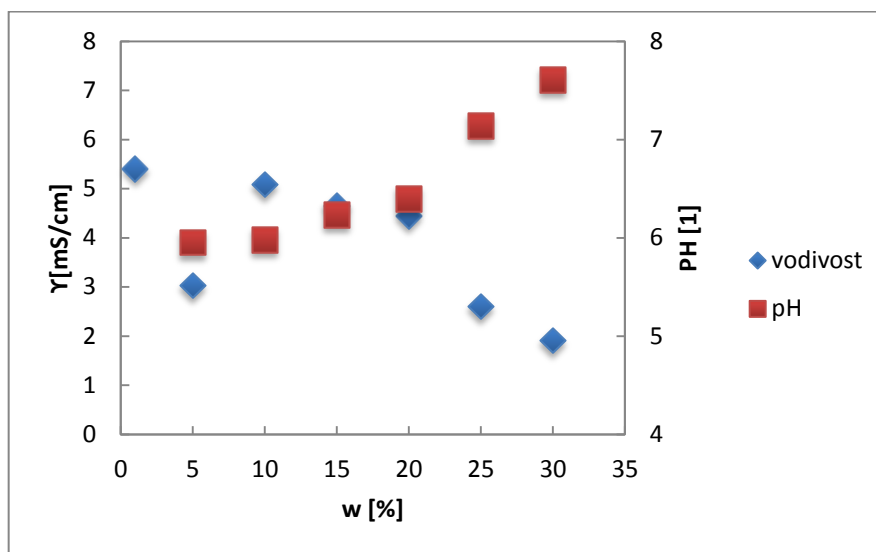
V Tab. 15 jsou výsledné hodnoty pH, vodivosti a obsahu kovů ve výluhu solidifikátu při použité silikonu Lukopren N5541. Hodnoty vodivosti a pH byly podrobeny statistickému zpracování, které určily, že hodnota pH při použití 1 hm. % silikonu je odlehlá, a proto byla vyloučena z dalšího zpracování.

Tab. 15: S/S modelového odpadu pomocí přípravku Lukopren N5541

W Lu- kopren N5541 [%]	Hmotnost katalyzátoru [g]	Cu [mg/g]	Zn [mg/g]	Pb [mg/g]	Cd [mg/g]	Y [mS/cm]	pH [1]
1	0,03	0,027	10,325	0,0014	5,685	5,40	3,3*
5	0,18	0,032	6,11	0,0004	2,58	3,03	5,9
10	0,41	0,033	9,93	0,0009	6,11	5,08	6,0
15	0,64	0,023	8,86	0,0007	5,725	4,65	6,2
20	0,92	0,011	7,615	0,0003	5,395	4,44	6,4
25	1,30	0,0034	0,207	0,0	1,141	2,60	7,1
30	1,53	0,0018	0,196	0,0	0,864	1,911	7,6

I v tomto případě jde vidět závislost mezi vzrůstajícím pH a klesající vodivostí. Klesající trend u vodivosti narušuje pouze jediná hodnota u 5 hm. % silikonu, kdy hodnota klesne z 5,40 mS/cm na hodnotu 3,03 mS/cm. U 10 hm. % silikonu je hodnota 5,08 mS/cm. Nejnížší hodnota vodivosti je u 30 hm. % silikonu a to 1,911 mS/cm, což je i nejnižší hodnota vodivosti ze všech použitých silikonů.

Stejně jako v minulých případech je trend závislosti vodivosti na pH na hmotnostních procentech takový, že s klesající vodivostí stoupá pH. Nejnižší hodnota pH je 6,0 u 5 hm. % použitého silikonu. Hodnoty pH postupně vzrůstají až na hodnotu 7,6 u 30 hm. %.



Obr. 8: Závislost vodivosti a pH na hmotnostních procentech

Lukoprenu N5541

4.5 Srovnání účinnosti přípravků na S/S modelového odpadu

Výluh odpadu byl stanovován na atomovém absorpčním spektrometru. Měřila se koncentrace Cu, Zn, Pb a Cd a byl sledován vliv použitého silikonu na koncentraci těchto prvků v odpadu. Koncentrace jednotlivých kovů může být ovlivněna hodnotami pH a vodivosti, kdy hodnoty pH ovlivňují to, zda jsou jednotlivé kovy rozpustné nebo ne.

Naměřené hodnoty jednotlivých kovů byly z jednotky mg/l přepočítány na mg/g odpadu. Z obsahu odpadu ve výluhu a z obsahu kovů na počátku byla vypočítána účinnost S/S při použití jednotlivých silikonů. Výpočty byly provedeny podle rovnice 1.

$$\varphi = \left(1 - \frac{w^v}{w^0}\right) \cdot 100$$

$$w^v = \frac{c_{kov} \cdot V}{m_{odpad}} \quad [1]$$

$$w^0 = \frac{c_{kov-poč}}{m}$$

Kde: φ – účinnost S/S [%]

w^v – obsah kovů ve výluhu [mg/g]

w^0 - obsah kovů na počátku [mg/g]

c_{kov} – koncentrace kovů ve výluhu [mg/l]

V – objem destilované vody ve výluhu [l]

m_{odpad} – hmotnost odpadu použita při výluhu [g]

$c_{\text{kov-poč}}$ – koncentrace kovů v odpadu bez silikonu [mg/l]

m – hmotnost odpadu [g]

Z účinnosti S/S pro jednotlivé silikony byly vytvořeny grafy závislosti účinnosti kovů na hmotnostním obsahu silikonu v solidifikátu. Byla mezi sebou porovnávána účinnost kovů u jednotlivých silikonů.

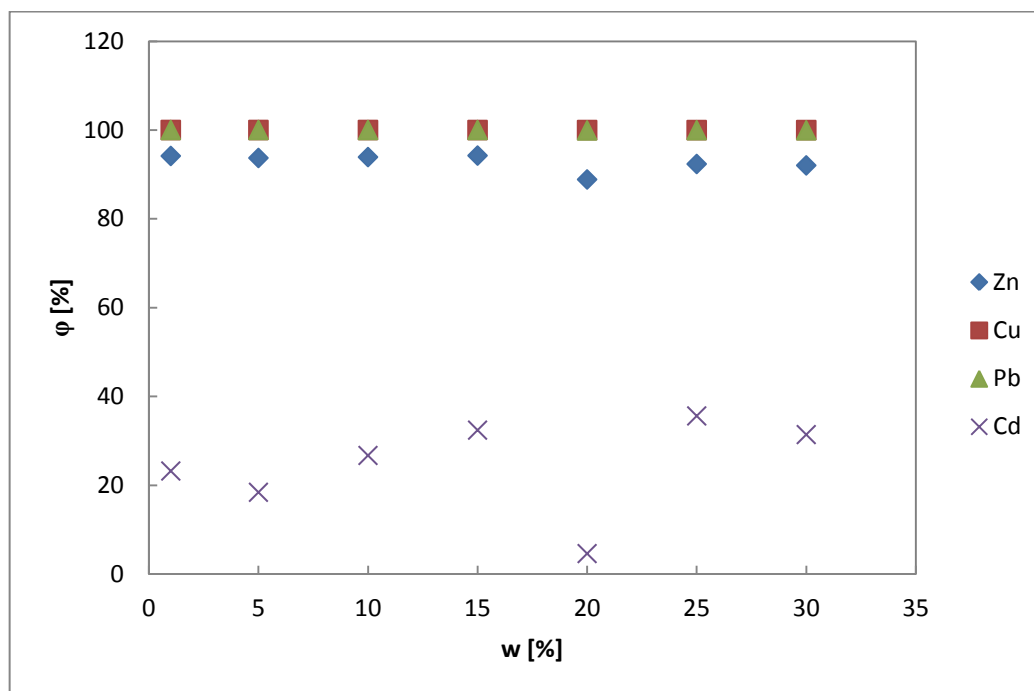
4.5.1 Lukofob ELF

Hodnoty účinnosti S/S při použití Lukofobu ELX jsou znázorněny v *Tab. 16*. Hodnot účinnosti byl vytvořen graf závislosti účinnosti S/S pro jednotlivé kovy na hmotnostních procentech silikonu (*Obr. 9*). Účinnost pro zinek se pohybuje v rozmezí od 88,85 u 20 hm% až po 94,22 % u 15 hm % použitého silikonu. Pro měď je účinnost skoro 100 % pro všechno hmotnostní procenta použitého silikonu. Pro olovo je účinnost 100,00 % u hmotnostních procent 1, 5, 10 a 15. U dalších koncentrací účinnost mírně poklesla, ale stále se pohybuje ve vysokých hodnotách. Jedinou výjimkou ve vysoké účinnosti S/S při použití Lukofobu ELX je u kadmia, kdy účinnost není ani 40 %. Nejvyšší účinnost pro kadmium je je 25 hmotnostních procent použitého silikonu.

Tab. 16: Účinnost S/S při použití Lukofobu ELX

w [%]	1	5	10	15	20	25	30
Účinnost [%]							
Zn	94,14	93,69	93,89	94,22	88,85	92,33	92,01
Cu	99,99	99,98	99,99	99,98	99,98	99,97	99,97
Pb	100,00	100,00	100,00	100,00	99,90	99,95	99,93
Cd	23,20	18,40	26,70	32,40	4,60	35,60	31,40

Nižší účinnost u kadmia mohla být způsobena tím, že v zásobním roztoku došlo k vysrážení kadmia, což pravděpodobně ovlivnilo výsledky atomového absorpčního spektrometru u výluhu odpadu.



Obr. 9: Závislost účinnosti S/S na hmotnostním obsahu silikonu Lukofob ELX

Jak již bylo řečeno na Obr.9 lze vidět závislost účinnosti S/S na hmotnostním obsahu silikonu pro použití silikonu Lukofob ELX. Z grafu lze lépe vidět účinnost pro jednotlivé kovy a to, zda jsou na sobě závislé. Účinnosti zinku, olova a mědi dosahují skoro stoprocentní účinnosti. Účinnost kadmia je více než třikrát menší v porovnání s ostatními kovy. Nejvyšší účinnost pro kadmium při použití silikonu Lukofob ELX je při 25 hm. % a dosahuje 35,60 %.

4.5.2 Lukosil M130

Koncentrace kovů ve výluhu při použití silikonu Lukosil M130 byla také přepočítána na mg/g odpadu. Hodnoty účinnosti jsou označeny v Tab. 17. Hodnoty účinnosti pro jednotlivé kovy jsou graficky znázorněny v Obr. 10.

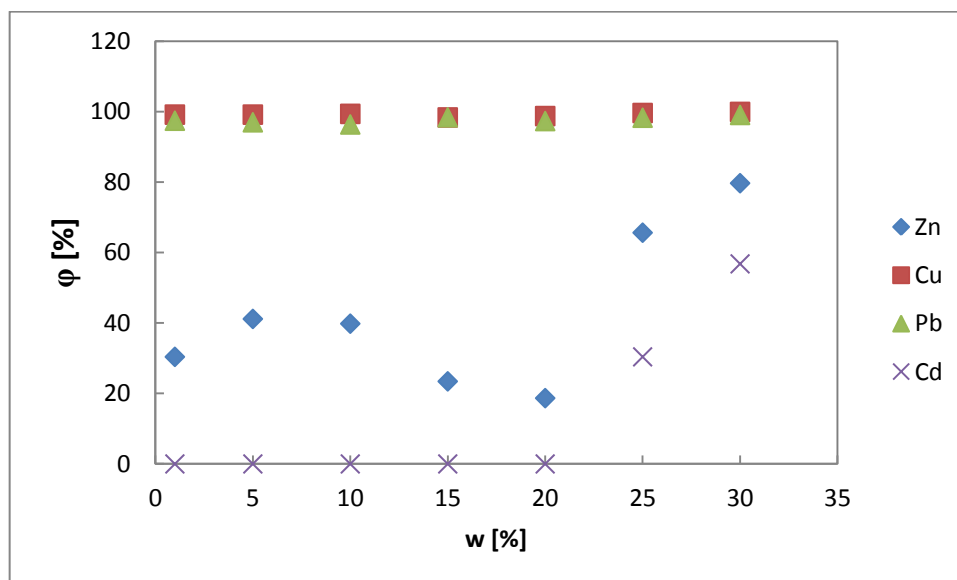
Tab. 17: Účinnost S/S pro jednotlivé kovy při použití Lukosilu M130

w [%]	1	5	10	15	20	25	30
Účinnost [%]							
Zn	30,40	41,17	39,82	23,44	18,68	65,65	79,70
Cu	99,16	99,16	99,37	98,36	98,75	99,62	99,93
Pb	97,44	96,99	96,37	98,41	97,34	98,29	99,07
Cd	0	0	0	0	0	30,4	56,8

Při použití Lukosilu M130 je nejlepší účinnosti pro měď a olovo a pro ve všech hmotnostních procentech použitého silikonu. Nejvyšší hodnota účinnosti pro olovo je při použití 30 hm % použitého silikonu. Hodnota účinnosti zde dosahuje 99,93 %. Při tomto hmotnostním obsahu silikonů je nejvyšší hodnota účinnosti i pro olovo (99,07 %).

Oproti silikonu Lukofob ELX došlo k poklesu účinnosti zinku při použití silikonu Lukosil M130. Nejvyšší účinnost u zinku je také při 30 hm % použitého silikonu, kdy dosahuje hodnoty 79,70 %. Při použití silikonu Lukofob ELX byla účinnost S/S pro zinek o více než 10 % vyšší a to 92,01 %. Při S/S zinku by tedy bylo nejlepší použití 30 hm % silikonu.

Při nižším obsahu silikonu v solidifikátu dosahuje účinnost S/S pro kadmium nulových hodnot. Při 25 a 30 hm % je účinnosti S/S pro kadmium 30,40 %, resp. 56,8 %.

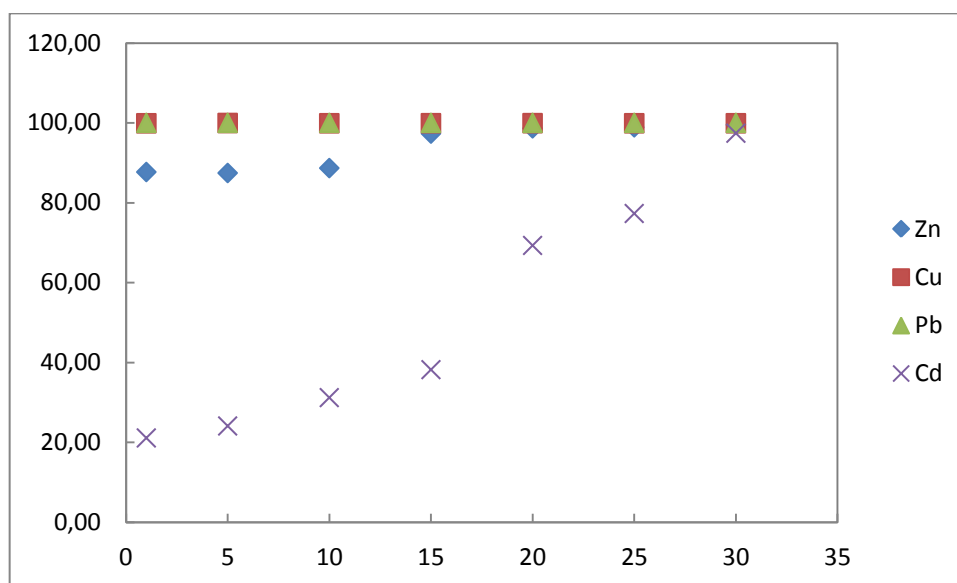


Obr. 10: Účinnost S/S v závislosti na hmotnostních procentech při použití Lukosilu M130

Z důvodu, toho, že u kadmia byly výsledky od 0 % do 56,8 %, byl upraven zásobní roztok modelové odpadní vody. Do ZR byly přidány 2 ml kyseliny dusičné a to z toho důvodu, aby nedošlo k vysrážení kadmia, jako tomu bylo v případě bez přidání kyseliny dusičné.

Tab. 18: Účinnost S/S pro jednotlivé kovy při použití Lukosilu M130

w [%]	1	5	10	15	20	25	30
Účinnost [%]							
Zn	87,69	87,44	88,67	97,31	98,63	98,88	99,50
Cu	99,88	99,95	99,89	99,90	99,91	99,89	99,89
Pb	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Cd	21,1	24,1	31,2	38,2	69,3	77,3	97,4



Obr. 11: Účinnost S/S v závislosti na hmotnostních procentech při použití Lukosilu M130

Přidání kyseliny dusičné k zásobnímu roztoku odpadní vody zlepšilo S/S modelového odpadu při použití silikonu Lukosil M130. Účinnost u mědi a olova byly vysoké i v předchozím případě, po přidání kyseliny jsou hodnoty u olova u všech hmotnostních procent použitého silikonu 100 %. U mědi je účinnost u všech hmotnostních procent vyšší než 99 %. Hodnoty u zinku v předchozím případě se pohybují od 18,68 % až po hodnotu 79,70 %. Při S/S modelového odpadu s kyselinou dusičnou je hodnoty účinnosti u zinku zvýšily a dosahují hodnot vyšších než 87 %. Nejvyšší hodnota účinnosti u zinku je u 30 hm % použitého silikonu, kdy dosahuje hodnoty 99,50 %.

Při použití kyseliny dusičné nedošlo k vysrážení kadmia a účinnost S/S pro kadmium stoupá s množstvím použitého silikonu. U nejnižší hmotnostní koncentrace použitého silikonu je účinnost nejnižší a to 21,10 %. S narůstající množstvím silikonu se zvyšuje i hodnota účinnosti, u 30 hm % je účinnost S/S 97,40 %.

4.5.3 Lukopren N1000

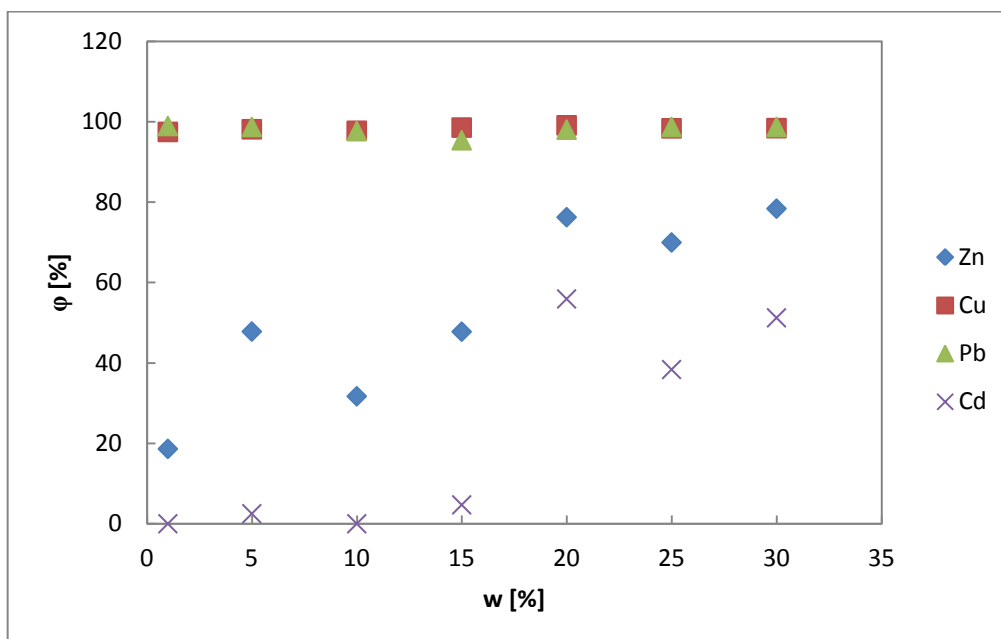
Účinnost pro jednotlivé kovy při použití Lukoprenu N1000 je znázorně v *Tab.19* .

Tab. 19: Účinnost S/S pro jednotlivé kovy při použití Lukoprenu N1000

W [%]	1	5	10	15	20	25	30
Účinnost [%]							
Zn	18,62	47,78	31,69	47,76	76,22	69,94	78,35
Cu	97,42	98,08	97,70	98,50	99,06	98,33	98,36
Pb	98,91	98,67	97,65	95,35	98,00	98,67	98,67
Cd	0	2,50	0	4,70	55,90	38,34	51,20

U Lukoprenu N1000 jsou opět nejvyšší hodnoty pro měď a olovo. U mědi jsou nejvyšší hodnoty od 20 hm %, kdy dosahují hodnot nad 70 %. U nižších koncentrací jsou hodnoty účinnosti u zinku nižší než 50 %, což vypovídá o tom, že množství použitého silikonu není dostatečné pro S/S zinku v odpadu.

Účinnost pro kadmium je nejvyšší u 20 a 30 hm %, kdy v obou případech dosahují hodnot nad 50 %. U hmotnostního obsahu silikonu 1 a 10 hm % jsou hodnot nulové stejně jako u Lukosilu M130. Důvodem nižších hodnot účinnosti u kadmia by mohlo být vysrážení kadmia v zásobním roztoku. K vysrážení mohlo dojít tím, že u kadmia při nižších pH klesá rozpustnost kovu a také tím, že pro modelový odpad pro Lukopren N1000 byl použit zásobní roztok odpadní vody, který byl připraven týden před použitím. Tím, že byl zásobní roztok uložen, došlo pravděpodobně právě k vysrážení kadmia, což se projevilo nízkou účinností S/S při použití Lukoprenu N1000.



Obr. 12: Účinnost S/S v závislosti na hmotnostních procentech při použití

Lukoprenu N1000

4.5.4 Lukopren N5541

V Tab.20 jsou hodnoty účinnosti S/S pro jednotlivé kovy při použití silikonu Lukopren N5541.

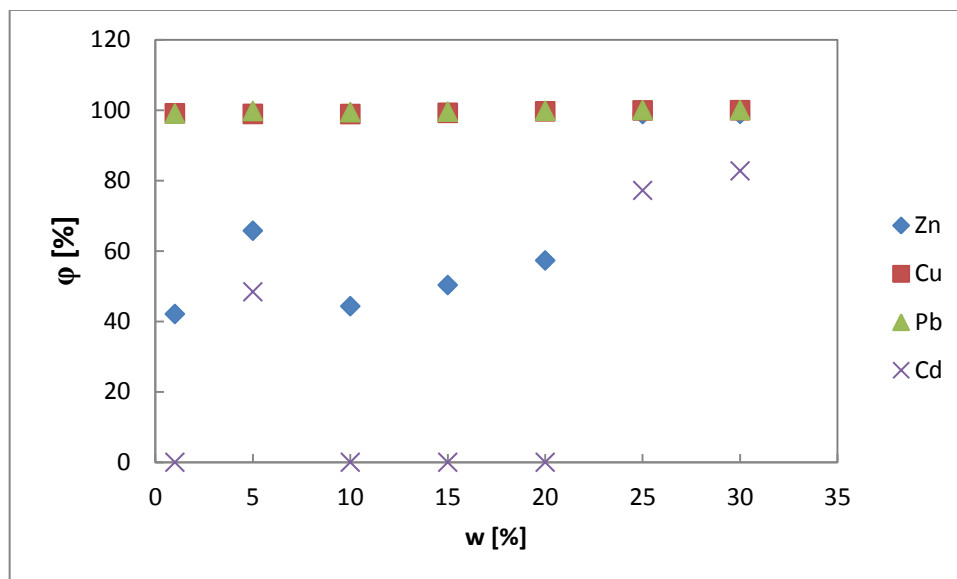
Tab. 20: Účinnost S/S pro jednotlivé kovy při použití Lukoprenu N5541

w [%]	1	5	10	15	20	25	30
Účinnost[%]							
Zn	42,09	65,73	44,31	50,31	57,29	98,84	98,90
Cu	99,06	98,89	98,85	99,20	99,62	99,88	99,94
Pb	99,00	99,73	99,40	99,53	99,80	100,00	100,00
Cd	0	48,40	0	0	0	77,18	82,72

Z Tab. 20 a z Obr.13 lze pozorovat, že hodnoty účinnosti pro měď a olovo se opět pohybují nad 98 %. Hodnoty u zinku se pohybují nad 98 % v případě 25 a 30 hm% použitého silikonu. U nižšího hmotnostního obsahu jsou hodnoty účinnosti nižší a to od 42,09 % až po 65,73 %.

Účinnost pro kadmium je opět nejvyšší při 25 a 30 hm % použitého silikonu, kdy hodnoty dosahují 77,18, resp. 82,72 %. V případě 5 hm % je hodnota účinnosti také relativně vysoká a to 48,40 %. V ostatních případech použitého silikonu jsou hodnoty účinnosti u kadmia

nulové, což opět může být způsobeno tím, že došlo k vysrážení kadmia v zásobním rozto-
ku.



Obr. 13: Účinnost S/S v závislosti na hmotnostních procentech při použití

Lukoprenu N5541

U přípravků řady Lukopren probíhala S/S velice dobře pro měď a olovo. Pro zinek je účinnost oproti předchozím dvěma kovům relativně menší. U zinku roste účinnost S/S se zvyšujícím se množstvím silikonu a u kadmia je S/S účinná při vyšším obsahu polymerů ve směsi.

ZÁVĚR

Bylo zjištěno, že organokřemičité komerčně dodávané přípravky lze využít při S/S modelového odpadu, který obsahoval ionty Zn, Cu, Pb a Cd. Mimo Cd probíhala stabilizace u všech kovů s vysokou mírou účinnosti. Problematika stabilizace kademnatých sloučenin však vyžaduje další detailnější studium, aby byl nalezen vhodný způsob jejich stabilizace.

Při použití Lukofobu ELX bylo zjištěno, že je dosahováno vysoké účinnosti S/S u Cu a Pb iontů (99,88 – 100 %). U zinku je účinnost nižší a to od 87,44 – 99,5 %, u kademnatých iontů je velmi špatná účinnost a to pouze 4,6 – 35,6 %.

Při S/S modelového odpadu přípravkem Lukosil M130 byla opět dosažena nejvyšší účinnost u Cu a Pb iontů. U Cu iontů je účinnost v rozmezí 98,36 – 99,93 %, u Pb iontů je to 96,37 – 99,07 %. Kolísavá účinnost je u Zn iontů, kdy nejnižší účinnost S/S je u

15 hm% použitého silikonu a nejvyšší účinnost je u 30 hm% použitého silikonu (79,70 %). U Cd iontů je S/S účinná pouze při vyšších dávkách silikonu, ale i přes to nedosahuje stejné účinnosti jako u ostatních iontů.

Pro všechny zmiňované kovy došlo ke zvýšení účinnosti při zvýšení Lukosilu M130, pokud byla k modelovému odpadu přidána kyseliny dusičná. U Pb iontů je účinnost 100 % ve všech hmotnostních koncentracích, u Cu iontů je účinnost S/S také vysoká (99,88 - 99,95 %), u Zn iontů 87,44 – 99,50 %. U Cd iontů také došlo k výrazně lepší výsledkům, účinnost S/S se pohybuje od 21,1 – 97,4 %.

Při použití přípravku Lukopren N1000 je vysoká účinnost S/S u Pb iontů (95,35–98,91 %) a u Cu iontů (97,42 – 99,06 %). U Zn iontů se účinnost zvyšuje s rostoucím množstvím použitého silikonu (18,62 – 78,35 %). U Cd iontů je nejvyšší účinnost při 20 a 30 hm % použitého silikonu, kdy účinnost je 55,90 resp. 51,20 %.

Použitím druhého přípravku z řady Lukopren (Lukopren N5541) dosahuje vyšší účinnosti než v předchozím případě. Účinnost S/S pro Pb ionty je 99 – 100 %, pro Cu ionty je to 98,85 – 99,94 %. Pro Zn ionty je účinnost S/S v rozmezí 42,09 – 98,90 %. Účinnost S/S pro Cd ionty byla určena pouze u 5 hm % (48,40 %), u 25 hm % (77,18 %) a u 30 hm % použitého silikonu, kdy je účinnost 82,72 %.

Použití silikonů k solidifikaci odpadu je vysoce účinné. Jediným problémem je vysoká cena použitých silikonů v porovnání s cementem. Cena balení 1 kg přípravku Lukofob ELX se pohybuje od 250 do 350 Kč v závislosti na tom, kde je daný přípravek prodáván.

Přípravek Lukosil M130 stojí 233 Kč za 1 kg balení, Přípravky Lukopren jsou dražší, cena se pohybuje od 400 do 500 Kč. Oproti ceně portlandského cementu (2300 – 2700 Kč/tun) jsou pořizovací náklady S/S pomocí silikonů finančně nákladné.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Česká republika. Zákon o odpadech a o změně některých dalších zákonů č. 185/2001 Sb. ze dne 15. května 2001. *Sbírka zákonů České republiky*. Dostupný z: [http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/8FC3E5C15334AB9DC125727B00339581/\\$file/Zakon_185_2001.pdf](http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/8FC3E5C15334AB9DC125727B00339581/$file/Zakon_185_2001.pdf)
- [2] Česká republika. Vyhláška č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady. *Sbírka zákonů České republiky*. Dostupný z: [http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/96F060C6A3D87823C125708F00317B16/\\$file/294-05%20-%20odpady%20na%20skl%C3%A1dky.pdf](http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/96F060C6A3D87823C125708F00317B16/$file/294-05%20-%20odpady%20na%20skl%C3%A1dky.pdf)
- [3] Chang Ho Oh. *Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technologies Handbook: Stabilization and Solidification Technologies* [online]. Hoboken: CRC Press, 2001 [cit. 2014-01-20]. ISBN 978-142-0036-459. Dostupné z: <http://www.crcnetbase.com/doi/abs/10.1201/9781420036459.ch6>
- [4] MOHAMED, Abdel-Mohsen Onsy a Hogan E ANTIA. *Geoenvironmental engineering* [online]. New York: Elsevier, 1998, xxi, 707 p. [cit. 2014-01-20]. ISBN 04-448-9847-6. Dostupné z: http://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/cid:kt004QNMZ2/root_slug:geoenvironmental-engineering?cid=kt004QNMZ2&page=2&b-toc-cid=kpGE000005&b-toc-root-slug=geoenvironmental-engineering&b-toc-url-slug=geoenvironmental-engineering&b-toc-title=Geoenvironmental%20Engineering
- [5] *Stabilization and solidification of hazardous, radioactive, and mixed wastes*. Boca Raton: CRC Press, c2005, 378 s. ISBN 15-667-0444-8.
- [6] Stabilization/solidification of CERCLA and RCRA wastes: physical tests, chemical testing procedures, technology screening and field activities, EPA/625/6-89/022, May 1989
- [7] Barth E., P. Percin, M. Arozarena, J. Zieleinowski, M. Dosani, H. Maxey, S. Hokanson, C. Pryately, T. Whipple, R. Kravitz, M. Cullinane, L. Jones, P. Malone, *Stabilization and Solidification of Hazardous Wastes*, Noyes Data Corporation, New Jersey, USA, 1989

- [8] Hills C.D., S.J.T. Pollard, Influence of interferences effect on the mechanical, microstructural and fixation characteristics of cement solidified hazardous waste forms, *J. Hazard. Mater.* 52 (1997) 171–191
- [9] Mulder E., A mixture of fly ashes as road base construction material, waste management, *Waste Manage.* 16 (1996) 15–20
- [10] Lombardi F., T. Mangialardi, L. Piga, P. Sirini, Mechanical and leaching properties of cement solidified hospital solid waste incinerator fly ash, waste management, *Waste Manage.* 18 (1998) 99–106
- [11] Hills C.D., C.J. Sollars, R. Perry, Ordinary Portland cement based solidification of toxic wastes: the role of OPC reviewed, *Cem. Concr. Res.* 23 (1993) 196–212
- [12] Pollard S.J.T., C.D. Hills, R. Perry, The reuse of spent bleaching earth for the stabilization/solidification of mixed waste streams, *Environ. Technol.* 11 (1990) 1113–1120
- [13] Conner JR, Hoeffner SL (1998) A critical review of stabilization/solidification technology. *Critical Review Environmental Science Technology* 28(4):397–462. doi:10.1080/10643389891254250
- [14] Mc Kay M., Emery J.: *Chem. Ind. Sol. Waste Management* 7, 135 (1992)
MacKay, Michael and John Emery (1992) "Stabilization/solidification of Contaminated Soils and Sludges Using Cementitious Systems", in *Proceedings of the First International Symposium, Cement Industry Solutions to Waste Management*, Canadian Portland Cement Association, Toronto, Ontario, October 7-9, 1992 pp. 135-151
- [15] KOGBARA, Reginald B., Yaolin YI a Abir AL-TABBAA. Process envelopes for stabilisation/solidification of contaminated soil using lime–slag blend. *Environmental Science and Pollution Research*. 2011, vol. 18, issue 8, s. 1286-1296. DOI: 10.1007/s11356-011-0480-x. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-011-0480-x>
- [16] FUNDERBURK, R. The Chemistry of Solidification. *Pollution Engineering*, 01, 2004, vol. 36, no. 1. pp. 22-24 ProQuest Central; ProQuest Natural Science Collection; ProQuest Science Journals; ProQuest Technology Collection. ISSN 00323640.

- [17] *A solidification Mix Design Test Program for the LDI Superfund Site Remediation*. USA: Air and Waste management association, 1994, roč. 87, č. 14. ISSN 0193-9688
- [18] DUTRÉ, Veronika a Carlo VANDECASTEELE. Immobilization Mechanism of Arsenic in Waste Solidified Using Cement and Lime. *Environmental Science*. 1998, vol. 32, issue 18, s. 2782-2787. DOI: 10.1021/es971090j. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es971090j>
- [19] Higgins DD (2005) Soil stabilisation with ground granulated blastfurnace slag. UK Cementitious Slag makers Association report. http://www.ecocem.ie/downloads/Soil_Stabilisation.pdf?PHPSESSID=5ec729224273596073a6071e4f56075d.
- [20] Paletované cementy. *Českomoravský cement: Heidelbergcement group* [online]. 1.1.2013 [cit. 2014-02-18]. Dostupné z: <http://www.heidelbergcement.com/NR/rdonlyres/A15C07D6-ACB8-403C-8EC8-32992EC274BA/0/Cenikpaletovanychcementu.pdf>
- [21] Ceník vysokopeční a ocelářské strusky. *AcelotMittal Ostrava* [online]. 1.1.2014 [cit.2014-02-18]. Dostupné z: http://www.arcelormittal.com/ostrava/AM_offerslag_s1_cz.html
- [22] Barth E, Sass B, Chattopadhyay S (2007) Evaluation of blast furnace slag as a means of reducing metal availability in a contaminated sediment for beneficial use purposes. *Soil Sediment Contam* 16(3): 281–300. doi:10.1080/15320380701285683
- [23] Langton, C.A., Slag-based materials for toxic metal and radioactive waste stabilization, *Proceeding of 3rd International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, ACI SP-114, American Concrete Institute, Farmington Hills, MI, 1989
- [24] Colombo, P. and Neilson, R.M., Jr. Properties of Radioactive Wastes and Containers, First Topical Report, BNL-NUREG 50957, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY, August 1979
- [25] Mechsner, M.J. Process and Equipment Design for Polymer Stabilization of Mixed Low-Level Wastes with No Secondary Containment Required; presented at WM 97 Symposium, Tucson, AZ, February 1997

- [26] Lubowitz, H.R., Berham, R.L., Ryan, L.E., and Zakrzewski, G.A. Development of a Polymeric Cementing and Encapsulating Process for Managing Hazardous Wastes, EPA 600/2-77-045, TRW System Group, August 1977
- [27] Biyani, R.K., Agamuthu, P., and Mahalingam, R. Polyester Resin Microencapsulation, in Hazardous and Radioactive Waste Treatment Technology, C.H. Oh, Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2001, Chapter 6.4
- [28] Lawrence, J.R. Polyester Resins, Plastics Applications Series, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1960
- [29] Dlouhy, Z. Disposal of Radioactive Wastes, Studies in Environmental Science 15, Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam, 1982
- [30] Hasegawa, K. and Li, Y. Explosion of Asphalt-Salt Mixtures in a Reprocessing Plant, presented at the AIChE 1999 National Meeting, Houston, TX, 1994
- [31] Westick, J.H., Jr. et al. Characterization of Cement and Bitumen Waste Forms Containing Simulated Low-Level Waste Incinerator Ash, NUREG/CR-3798 (PNL-5153), Pacific Northwest Laboratory, Richland, WA, August 1984
- [32] American Society of Testing Materials (ASTM), Standard Test Method for Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer, ASTM D-1238-90b, Philadelphia
- [33] Bažant, V., Jiří Rathouský a Václav Chvalovský. *Silikony: organokřemičité sloučeniny, jejich příprava, vlastnosti a použití*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1957, 312 s.
- [34] SOMASUNDARAN, P., Yaolin MEHTA a Abir AL-TABBAA. Process envelopes for stabilisation/solidification of contaminated soil using lime–slag blend. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2011, 128-130, issue 8, s. 1286-1296. DOI: /10.1016/j.cis.2006.11.023. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-011-0480-x>
- [35] KHANANASHVILI, L. M., O.V. MUKBANIANI a G.E. ZAIKOV. *Elementorganic monomers and polymers: technology, properties, applications* [online]. Leiden, Netherlands: VSP/Brill, c2006, x, 496 p. [cit. 2014-01-21]. ISBN 90-041-5260-1. Dostupné z: http://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpEMTPA002/viewerType:toc/root_slug:elementorganic-monomers/url_slug:elementorganic-monomers/

- [36] *Comprehensive organometallic chemistry III*. 1st ed. Editor D Mingos, Robert H Crabtree. Amsterdam: Elsevier, 2007, 183 s. ISBN 978-008-0446-035
- [37] ASAVAPISIT, Suwimol a Duangruedee CHOTKLANG. Solidification of electroplating sludge using alkali-activated pulverized fuel ash as cementitious binder. *Cement and Concrete Research*. 2004, vol. 34, issue 2, s. 349-353. DOI: 10.1016/j.cemconres.2003.08.012. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884603002904>
- [38] ASAVAPISIT, Suwimol, Weena NANTHAMONTRY a Chongrak POLPRASERT. Influence of condensed silica fume on the properties of cement-based solidified wastes. *Cement and Concrete Research*. 2001, vol. 31, issue 8, s. 1147-1152. DOI: 10.1016/S0008-8846(01)00541-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884601005415>
- [39] GERVAIS, C a S.K OUKI. Performance study of cementitious systems containing zeolite and silica fume: effects of four metal nitrates on the setting time, strength and leaching characteristics. *Journal of Hazardous Materials*. 2002, vol. 93, issue 2, s. 187-200. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00005-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389402000055>
- [40] LUČEBNÍ ZÁVODY A.S. KOLÍN. *Lukofob ELX*. Kolín, 2012
- [41] LUČEBNÍ ZÁVODY A.S. KOLÍN. *Lukosil M130*. Kolín, 2007
- [42] LUČEBNÍ ZÁVODY A.S. KOLÍN. *Lukopren N1000*. Kolín, 2013
- [43] LUČEBNÍ ZÁVODY A.S. KOLÍN. *Lukopren N5541*. Kolín, 2007

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

S/S	Stabilizace a solidifikace
ZnCl ₂	Chlorid zinečnatý
CuCl ₂ ·2H ₂ O	Chlorid měďnatý dihydrát
Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Tetrahydrát dusičnanu kademnatého
Pb(NO ₃) ₂	Dusičnan olovnatý
Zn	Zinek
Pb	Olovo
Cd	Kadmium
Cu	Měď

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Strukturní vzorek triethylsilanolu.....</i>	<i>25</i>
<i>Obr. 2: Organohydrosiloxan</i>	<i>27</i>
<i>Obr. 3: Struktura dimethylsiloxanového řetězce</i>	<i>27</i>
<i>Obr. 4: Závislost vodivosti a pH na hmotnostních procentech Lukofobu ELX</i>	<i>38</i>
<i>Obr. 5: Závislost vodivosti a pH na hmotnostních procentech Lukosilu M130</i>	<i>39</i>
<i>Obr. 6: Závislost vodivosti a pH na hmotnostních procentech použití.....</i>	<i>40</i>
<i>Obr. 7: Závislost vodivosti a pH na hmotnostních procentech.....</i>	<i>41</i>
<i>Obr. 8: Závislost vodivosti a pH na hmotnostních procentech.....</i>	<i>43</i>
<i>Obr. 9: Závislost účinnosti S/S na hmotnostním obsahu silikonu Lukofob ELX</i>	<i>45</i>
<i>Obr. 10: Účinnost S/S v závislosti na hmotnostních procentech při použití.....</i>	<i>46</i>
<i>Obr. 11: Účinnost S/S v závislosti na hmotnostních procentech při použití.....</i>	<i>47</i>
<i>Obr. 12: Účinnost S/S v závislosti na hmotnostních procentech při použití.....</i>	<i>49</i>
<i>Obr. 13: Účinnost S/S v závislosti na hmotnostních procentech při použití.....</i>	<i>50</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1: Způsoby odstraňování odpadů [1]</i>	<i>12</i>
<i>Tab. 2: Základní parametry uváděné výrobcem [40]</i>	<i>31</i>
<i>Tab. 3: Základní parametry uváděné výrobcem[41]</i>	<i>32</i>
<i>Tab. 4: Parametry polymeru Lukopren N1000 uváděné</i>	<i>33</i>
<i>Tab. 5: Parametry vulkanizátu uváděné výrobcem [42].....</i>	<i>33</i>
<i>Tab. 6: Parametry vulkanizátu[43].....</i>	<i>33</i>
<i>Tab. 7: Základní parametry charakterizace jednotlivých silikonů</i>	<i>34</i>
<i>Tab.8: Složení zásobního roztoku modelové odpadní vody</i>	<i>35</i>
<i>Tab.9: Základní parametry charakterizace modelového odpadu</i>	<i>35</i>
<i>Tab.10: Váhové poměry jednotlivých komponent</i>	<i>36</i>
<i>Tab. 11: S/S modelového odpadu pomocí přípravku Lukofob ELX.....</i>	<i>37</i>
<i>Tab. 12: S/S modelového odpadu pomocí přípravku Lukosil M130.....</i>	<i>38</i>
<i>Tab. 13: S/S modelového odpadu pomocí Lukosilu M130.....</i>	<i>39</i>
<i>Tab. 14: S/S modelového odpadu pomocí přípravku Lukopren N1000.....</i>	<i>41</i>
<i>Tab. 15: S/S modelového odpadu pomocí přípravku Lukopren N5541</i>	<i>42</i>
<i>Tab. 16: Účinnost S/S při použití Lukofobu ELX.....</i>	<i>44</i>
<i>Tab. 17: Účinnost S/S pro jednotlivé kovy při použití Lukosilu M130.....</i>	<i>45</i>
<i>Tab. 18: Účinnost S/S pro jednotlivé kovy při použití Lukosilu M130</i>	<i>47</i>
<i>Tab. 19: Účinnost S/S pro jednotlivé kovy při použití Lukoprenu N1000</i>	<i>48</i>
<i>Tab. 20: Účinnost S/S pro jednotlivé kovy při použití Lukoprenu N5541</i>	<i>49</i>