

Oponentský posudek na doktorskou disertační práci

Disertační práce byla vypracována Ing. **Štěpánem Vinterem** na téma

“Stabilizace/solidifikace nebezpečných odpadů pomocí silikonových polymerů“

na Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně pod vedením doc. Ing. Vratislava Bednaříka, Ph.D.

Předložená disertační práce se věnuje aktuálnímu tématu hledání dalších inovativních možností zpracování odpadu, protože jak se ukazuje, tak stávající techniky nejsou vždy vhodné pro všechny typy odpadů a stále existují odpady, jejichž likvidace či zpracování jsou velmi složité. Práce je přehledně rozčleněna do kapitol odpovídajících struktuře disertační práce, které popisují Současný stav řešené problematiky, Cíle disertační práce, Materiály a metodiky, Výsledky a diskusi, dosažené Závěry a Přínosy pro vědu a praxi. Nechybí ani poměrně rozsáhlý Seznam použité literatury, Seznam použitých zkratk a Seznam obrázků. Práci považuji po jazykové stránce za zdařilou a bez výrazných nedostatků.

V úvodní kapitole “Současný stav řešené problematiky“ je na 19 stranách shrnut dosavadní stav poznání, a to jak v oblasti obecných definic stabilizace/solidifikace tak v oblasti konkrétních příkladů stabilizace/solidifikace podobných typů odpadu jako ten použitý pro tuto práci. Konkrétněji se tato kapitola věnuje trochu podrobněji stabilizaci/solidifikaci zinku a chloridů. Jsou zmíněny možné způsoby imobilizace zinku a následná práce se snažila těchto poznatků využít. V části, která se věnuje imobilizaci chloridů se autor dopustil nepřesnosti na str. 17, neboť uvádí, že chloridy byly vysráženy jako hydroxyapatit, avšak toto neodpovídá vzorci hydroxyapatitu, který je $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$. Dále je podrobně rozepsána část věnující se stabilizaci/solidifikaci pomocí silikonových polymerů a je vysvětlen rozdíl mezi mikro a makro enkapsulací. Závěr kapitoly 1.7 věnující se makroenkapsulaci navozuje dojem, že daný proces je již popsán normou ČSN EN 1504-2:2004, avšak tato norma se věnuje výrobkům a systémům pro ochranu a opravy betonových konstrukcí a dále systémům ochrany povrchu betonu. Dle mého názoru tak zůstává vhodnost makroenkapsulace otevřenou otázkou, pro kterou zdá se není dořešeno ani legislativní prostředí. I přes tyto drobné nepřesnosti považuji danou kapitolu za velmi dobře napsanou.

V kapitole “Cíle disertační práce“ jsou uvedeny dílčí cíle, a to především stabilizace/solidifikace pomocí hydraulických pojiv a dále pojiv na bázi silikonových polymerů.

Následuje kapitola „Materiál a metodika“ věnující se jednak charakterizaci použitých materiálů, dále popisuje použité metodiky a v neposlední řadě zmiňuje i použité přístroje. Pokud jde o charakterizaci hydraulických pojiv, tak mne překvapil vysoký obsah TiO_2 v popílku uvedený na str. 29, který stojí za doplňující komentář. V kapitole 3.3 na str. 34 není jasné, zda proběhla kompletní mineralizace odpadu a zda tedy byl stanoven celkový obsah zinku. V kapitole 3.4 na str. 34 se uvádí, že byla stanovena toxicita ve výluhu a následně v kapitole 3.12 na str. 37 se uvádí, že byla stanovována ekotoxicita. Tato drobná nepřesnost může být pro méně pozorného čtenáře zavádějící. V kapitole 3.13 je uvedeno, že naměřená data byla vyhodnocena pomocí faktorového plánu experimentu (DOE), dle mého názoru je daná metoda nejlépe použitelná v případě, že je aplikována již na návrh experimentu, a nejen na samotné vyhodnocení. Celkově lze však říci, že je tato část zpracována přehledně a srozumitelně.

Kapitola „Výsledky a diskuze“ se na úvod zaměřuje na charakterizaci odpadu, a to především pomocí XRF, XRD a testů vyluhovatelnosti. Ing. Vinter uvádí, že odpad obsahuje především sloučeninu $Zn(NH_3)_2Cl_2$, která má dle US patentu US 6,454,828 B1 (Method of producing zinc diammine chloride and uses for same) potenciál pro komerční využití, nabízí se tak otázka, zda by se odpad ze žárového zinkování nedal použít jako druhotná surovina. Dále patent s odkazem na jiné práce zmiňuje poměrně malou vyluhovatelnost sloučeniny $Zn(NH_3)_2Cl_2$, a je tedy otázkou, co stojí za vysokým obsahem zinku ve výluhu. Tuto skutečnost doporučuji ověřit v případě, že bude dané téma dále výzkumně rozvíjeno.

Část věnující se výsledkům stabilizace/solidifikace je zpracována relativně přehledně, nicméně však čtenář musí mnohdy kombinovat vícero částí práce pro plné pochopení. Jako příklad bych uvedl Obr. 4.31, kdy až trocha dedukce ve formě pochopení označení R a N a následná kombinace tohoto poznatku s přílohou D vede k pochopení obsahu grafu. Diskuze samotná se zaměřuje především na popis jednotlivých výsledků. Jednotlivé experimenty byly provedeny bez opakování, a tedy nejsou znázorněny chybové úsečky a některé uvedené trendy a jejich vysvětlení mohou plynout z nehomogenosti připraveného tělíska. Jako příklad bych uvedl Obr. 4.11. na str. 53, a mírný nárůst koncentrace rozpuštěných látek u směsi s obsahem vody 40 %.

V kapitole mi chybí rozvaha nad mechanismem fixace zinku a chloridů. V případě stabilizace/solidifikace portlandským cementem autor na str. 45 uvádí, že mohl vzniknout hydroxid zinečnatý, avšak jeho přítomnost a ani přítomnost jiné sloučeniny zinku nebyla dále potvrzena při následné rentgenové difrakční analýze na Obr. 4.7. na str. 49. Pokud jde o fixaci chloridů diskutovanou na str. 46, tak autor uvádí, že jejich pokles v případě některých pojiv mohl být způsoben ředěním a určitě by stálo za to tuto hypotézu výpočtově ověřit. Tuto hypotézu se zdá potvrzuje i fakt, že jak u portlandského cementu, tak u fluidního popílku, které mají dle Tab. 4.3. na str. 43 nízkou koncentraci chloridů ve výluhu byl pozorován klesající trend se snižujícím se množstvím odpadu ve směsi, zatímco u popílku, který vykazoval řádově větší koncentrace chloridů ve výluhu došlo nejprve k poklesu a následně k prudkému nárůstu.

V části 4.5 se autor zabýval ošetřením těles sekundárním nátěrem, avšak ani sekundární nátěr nevedl k dosažení vyluhovacích limitů pro třídu vyluhovatelnosti III. Interpretace výsledků této kapitoly je ztížena nepřesnostmi, neboť autor se odkazuje na Tab. 8, která zcela chybí a autor má pravděpodobně na mysli Tab. 4.5. Dále uvádí, že výpočty provedené statistickou metodou faktorového plánu jsou odlišné od dosažených výsledků, což by mohlo být způsobeno nehomogenitou jednotlivých těles. Dle mého názoru to může být způsobeno právě jen nehomogenitou jednotlivých vzorků a otázkou tedy je, zda se vůbec daná metodika dá použít v případě, kdy jsou experimenty prováděny bez opakování. Pro příklad uvádím, že teoretické hodnoty parametrů pro směs P3-39-28 by měly být $C_{Zn} = 251$ mg/l, $C_{Cl^-} = 8,6$ g/l a $RL_{105} = 21,5$ g/l, tyto hodnoty plně korespondují s naměřenými hodnotami v Příloze A, Tab. 3 pro směs P3-40-30, které byly $C_{Zn} = 251$ mg/l, $C_{Cl^-} = 7,5$ g/l a $RL_{105} = 22,2$ g/l. Je tedy zřejmé, že modelace kopíruje naměřené výsledky z první části experimentu a odchylka uvedená na str. 59 jde plně na vrub nízké opakovatelnosti výsledků.

V části 4.6 a 4.7 byly popsány výsledky pomocí solidifikace kondenzačních a adičních silikonových polymerů a zdá se, že nejvýznamnějším efektem bylo ředění odpadu, které bylo se zvyšujícím se obsahem pojiva umocněno efektem enkapsulace. Nicméně ani v tomto případě nebylo dosaženo požadovaných limitů pro třídu vyluhovatelnosti III pro zinek. Výrazné snížení vyluhovatelnosti vysoce rozpustných chloridů však dává určitou naději pro možnou využitelnost tohoto druhu pojiva v budoucnu.

Část 4.9 popisuje dvoustupňovou stabilizaci/solidifikaci a představuje nové možnosti využití stabilizačních/solidifikačních technik. Daná technika byla jediná, která vedla k dosažení potřebných limitů třídy vyluhovatelnosti III a tuto část považuji za nejvíce přínosnou, a to společně s částí 4.11, která se věnuje dlouhodobé vyluhovatelnosti. Oceňuji to, že se autor věnoval dlouhodobým testům vyluhovatelnosti, neboť reálná aplikace nekončí po 28 dnech a posouzení stability tělísek formou dlouhodobého vyluhovacího testu považuji za velmi přínosné.

V části 4.10 se autor poměrně podrobně věnuje závislosti vyluhovatelnosti polutantů na pH a je ustanoven předpoklad, že k imobilizaci zinku docházelo především díky tvorbě $Zn(OH)_2$. Vzhledem k tomu, že přítomnost $Zn(OH)_2$ nebyla prokázána rentgenovou difrakční analýzou, lze se tak odkazovat jen na práce jiných autorů. Chybějící mechanismus imobilizace polutantů považuji za největší nedostatek této disertační práce.

Kapitola „Závěr“ sumarizuje v krátkosti dosažené výsledky a vyzdvihuje přínosy dvoustupňové stabilizace/solidifikace a s uvedenými závěry se dá souhlasit. Daná práce si kladla za cíl především provést charakterizaci odpadu a tento cíl považuji za splněný. Další cíle byly zaměřeny na stabilizaci/solidifikace pomocí hydraulických pojiv a silikonových polymerů. Jak již bylo uvedeno výše, tak byla otestována řada pojiv v různých dávkováních, a i když nebyl dosažen limit třídy vyluhovatelnosti III pro samotná pojiva, tak považuji tyto cíle za splněny. Konečně, splnění limitů třídy vyluhovatelnosti III bylo dosaženo kombinací pojiv.

Přehled citované literatury v předložené práci je uveden v kapitole “Seznam použité literatury“ a počet 149 citací považuji za zcela dostačující.

Na autora práce bych měl několik dotazů:

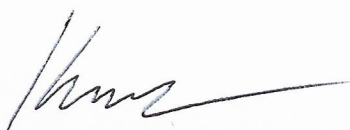
- Čím si vysvětlujete vysoký obsah TiO_2 u popílku v Tab. 3.1.
- Je makroenkapsulace odpadu legislativně přijatelná?
- Proč nebyla metodika DoE použita již pro samotný návrh experimentů?
- Vzhledem k vysokému obsahu chloridu diamminzinečnatého a zinku obecně se nabízí otázka, zda bylo zvažováno i opětovné využití zinku?
- Bylo ověřen mechanismus imobilizace zinku?
- Korelují výsledky stanovených koncentrací zinku ve výluhu se součinem rozpustnosti $\text{Zn}(\text{OH})_2$?

Závěrem je možné konstatovat, že předložená disertační práce odpovídá požadavkům na disertační práci, a to i přesto, že nebylo dosaženo limitů pro třídu vyluhovatelnosti III a nebyl objasněn způsob fixace zinku v matici jednotlivých pojiv. Za velmi přínosnou považuji metodu mikroenkapsulace, která i když se v tento okamžik ukazuje jako velmi drahá může mít velký potenciál do budoucna, protože existuje celá řada odpadů, s nimiž si dnešní společnost neví rady. Zpracováním dané práce prokázal kandidát zvládnutí řady experimentálních metod a vyhodnocovacích technik, a především ukázal další možnosti odvětví stabilizace/solidifikace odpadu.

Část výsledků práce byla publikována v renomovaném časopise zabývajícího se danou tematikou a na řadě konferencí a rozsah publikační činnosti považuji za vyhovující.

Jsem přesvědčen, že kandidát Ing. Štěpán Vinter předloženou disertační prací prokázal schopnost samostatné odborné práce v oblasti výzkumu a vyhovuje tak požadavkům §47, odst. 4 zákona č.111/1998 Sb. O vysokých školách, a proto doporučuji práci přijmout k obhajobě.

V Brně 29. 8. 2018



Ing. Dalibor Kuchař, Ph.D., Ph.D.