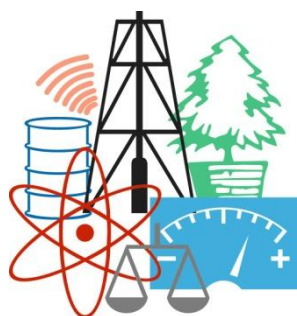


# WASTE FORUM



ELECTRONIC PEER-REVIEWED JOURNAL ON ALL TOPICS  
OF INDUSTRIAL AND MUNICIPAL ECOLOGY

RECENZOVANÝ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE  
Z OBLASTI PRŮMYSLOVÉ A KOMUNÁLNÍ EKOLOGIE

YEAR 2019

No. 1

Pages 1 – 59

***Patron od the issue / Patron čísla***

**WASTen, z.s.**

**centrum transferu špičkových inovativních technologií**

## OBSAH / INDEX

Úvodní slovo šéfredaktora / Editorial	3
Pro autory / For authors	4
Development of software based on LabVIEW to ensure the life cycle of waste processing Vývoj software na bázi LabVIEW pro zajištění životního cyklu zpracování odpadů <i>Kirill EPIFANTSEV</i>	5
The Utilization of Recycled Materials from Automobiles in Noise Barrier Structures Využitie recyklovaných materiálov z automobilov v konštrukciách protihlukových stein <i>Miroslav BADIDA, Tibor DZURO, Anna BADIDOVÁ, Marek MORAVEC, Lýdia SOBOTOVÁ</i>	12
A study of the Kladno blast-furnace slag: History, characterization and possible utilization Studium kladenské vysokopecní strusky: Historie, charakterizace a možné použití <i>Ivana PERNÁ, Monika ŠUPOVÁ, Tomáš HANZLÍČEK</i>	28
Separace thallia a kadmia z odpadních vod redukčně-sorpčním postupem v dynamickém uspořádání Separation of thallium and cadmium from wastewater by reduction-sorption process in a dynamic arrangement <i>Ladislav KUDRLIČKA</i>	37
Anaerobná fermentácia ťažko rozložiteľných odpadov – papierenský kal Anaerobic fermentation of slowly degradable waste – paper sludge <i>Michaela PLEKANCOVÁ, Lucia IVANOVÁ, Zdeněk ŘIČICA, Michal LAZOR, Igor ŠURINA, Petra SZABOVÁ, Igor BODÍK</i>	50

WASTE FORUM – recenzovaný časopis pro výsledky výzkumu a vývoje pro průmyslovou a komunální ekologii  
ISSN: 1804-0195; [www.WasteForum.cz](http://www.WasteForum.cz). Vychází čtvrtletně.

Vychází od roku 2008, od roku 2017 je indexován v databázi SCOPUS..

Ročník 2019, číslo 1

Vydavatel: CEMC – České ekologické manažerské centrum, z.s., IČO: 45249741, [www.cemc.cz](http://www.cemc.cz)

Adresa redakce: CEMC, ul. 28. pluku 524/25, 101 00 Praha 10, ČR, fax: (+420) 274 775 869

Šéfredaktor: Ing. Ondřej Procházka, CSc., tel.: (+420) 723 950 237, e-mail: [prochazka@cemc.cz](mailto:prochazka@cemc.cz)

Redakční rada: Ing. Vratislav Bednařík, CSc.; doc. Ing. Vladimír Čablík, CSc.; prof. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.; prof. Ing. Tomáš Havlík, DrSc.; prof. Ing. František Hrdlička, CSc.; Ing. Slavomír Hredzák, CSc.; prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D.; prof. Ing. František Kaštánek, CSc.; prof. Ing. Mečislav Kuraš, CSc.; prof. Mgr. Juraj Ladomerský, CSc.; prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.; prof. Norbert Miskolczi; prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.; Ing. Miroslav Punčochář, CSc., DSc.; Ing. Klára Slezáková, Ph.D.; Ing. Lenka Svecova, Ph.D.; doc. Ing. Miroslav Škopán, CSc.; prof. Ing. Lubomír Šooš, Ph.D.; prof. dr. hab. inž. Barbara Tora.

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 1. 2019. Vychází: 12. 3. 2019

Patronem tohoto čísla je WASTen, z.s., centrum transferu špičkových inovativních technologií



## Úvodní slovo šéfredaktora

Vážení čtenáři,

*toto číslo je úplně první, ve kterém se nachází článek, jehož prvním (a v tomto případě i jediným) autorem je osoba pocházející odjinud než z Česka či Slovenska. Chci na tomto místě poděkovat kolegům, kteří panu Epifantsevovi tento časopis k publikování doporučili. Považuji to za první krůček ven z čistě česko-slovenského autorského okruhu.*

*V [Pokynech pro autory](#) na internetových stránkách časopisu jsou rovněž pokyny, jak uvádět odkazy na literaturu. Jenže mnoho autorů tyto pokyny nerespektuje a já dosud nebyl v této oblasti důsledný, abych dodržování tohoto pravidla po autorech vyžadoval, případně to po nich upravoval. Jenže byl jsem na nejednotnost v uvádění referencí speciálně v tomto čísle upozorněn s tím, že to nevrhá dobré světlo na časopis. Ta výtka je po právu a vím, že to není problém pouze tohoto čísla!*

*Proto jsem se rozhodl, že od příštího čísla už budu na to dbát a příští autory na to dopředu upozorňuji.*

**Ondřej Procházka**

## Editorial

*Dear readers,*

*this number is the very first one in which there is an article whose first (and in this case the only) author is a person coming from outside of the Czech Republic or Slovakia. I consider this to be the first step away from the purely Czech-Slovak author's circuit, and I offer editorial assistance to new foreign authors in creating a mandatory Czech abstract.*

*[Author's Guidelines](#) on the magazine's website also provide guidelines on how to write literature references. But many authors do not respect these guidelines, and I have not yet been consistent in this area to demand the authors' compliance with this rule. But I have been warned about the inconsistency in referencing specifically in this issue, with the fact that it does not throw a good light on the magazine. The complaint is right, and I know it's not just a matter of this number! That's why I decided that from the next issue I will take care of it and the next authors will point out in advance.*

**Ondřej Procházka**

## Pro autory

WASTE FORUM je časopis určený pro publikování původních vědeckých prací souvisejících s průmyslovou a komunální ekologií. Tj. nejen z výzkumu v oblasti odpadů a recyklace, jak by mohl naznačovat název časopisu, ale i odpadních vod, emisí, sanací ekologických zátěží atd. Vychází pouze v elektronické podobě a čísla jsou zveřejňována na volně přístupných internetových stránkách [www.WasteForum.cz](http://www.WasteForum.cz).

Do redakce se příspěvky zasílají v kompletně zalomené podobě i se zabudovanými obrázky a tabulkami, tak zvaně „**printer-ready**“. Pokyny k obsahovému členění a grafické úpravě příspěvků spolu s přímo použitelnou **šablonou grafické úpravy** ve WORDu jsou uvedeny na [www-stránkách](http://www-stránkách) časopisu v sekci **Pro autory**. Ve snaze dále rozšiřovat okruh možných recenzentů žádáme autory, aby současně s příspěvkem napsali tři tipy na možné recenzenty, samozřejmě z jiných pracovišť než je autor či spoluautor. Je vždy dobré mít rezervu.

Publikační jazyk je angličtina, čeština a slovenština. Preferována je angličtina a v tom případě je nezbytnou součástí článku na konci název, kontakty a abstrakt v českém či slovenském jazyce, přičemž rozsah souhrnu není shora nijak omezen.

Vydávání časopisu není nikým dotované. Proto, abychom příjmově pokryli náklady spojené s vydáváním časopisu, vybíráme publikační poplatek ve výši 500 Kč za každou stránku (bez DPH). V případě nepublikování příspěvku v důsledku negativního výsledku recenzního řízení je tato částka poloviční.

***Uzávěrka nejbližšího čísla časopisu WASTE FORUM je 8. dubna 2019, další pak 8. července 2019.***

## For authors

**WASTE FORUM** is an electronic peer-reviewed journal that primarily publishes original scientific papers from scientific fields focusing on all forms of solid, liquid and gas waste. Topics include waste prevention, waste management and utilization and waste disposal. Other topics of interest are the ecological remediation of old contaminated sites and topics of industrial and municipal ecology.

**WASTE FORUM publishes papers in English, Czech or Slovak. Articles submitted must include a abstract in Czech (Slovak) or English language, respectively.**

Manuscripts for publication in the journal WASTE FORUM should be sent only in **electronic form** to the e-mail address [prochazka@cemc.cz](mailto:prochazka@cemc.cz). Manuscripts must be fully formatted (i.e. printer-ready) in MS WORD. The file should have a name that begins with the surname of the first author or the surname of the corresponding author.

All articles submitted for publication in WASTE FORUM undergo assessment by two independent reviewers. The reviews are dispatched to authors anonymously, i.e. the names of the reviewers are not disclosed to the authors.

All papers that was not subjected to a peer-review are labeled in a header of each page by the text **Not peer-reviewed and commercial papers**.

Revenue to cover at least the costs associated with the issuance of the magazine, we select a publication fee **500 CZK per each new page of the paper**.

***The deadline of the next issue is on April 8, 2019, more on July 8, 2019.***

# Development of software based on LabVIEW to ensure the life cycle of waste processing

**Kirill EPIFANTSEV**

*Saint-Petersburg State University of Aerospace Instrumentation, Bolshaya*

*Morskaya str. 67A, 190000 Saint-Petersburg, Russian Federation*

*e-mail: epifancew@gmail.com*

## **Abstract**

*The priority direction in the processing of waste from existing production is not only the creation or upgrading of technology for processing, but also - the development of software for modeling installations. Also, the current procedure for the storage of solid domestic waste requires information support of the product life cycle. A means - modernization of modern software ERP-systems. At present, in Russia, the main types of software being developed are designed to ensure the smooth functioning of CAD software for 3D design, as well as the creation of software products for technological and economic support of production. This happened because the engineering, military, and mining industries have historically been highly developed in the country. Waste recycling is a relatively young industry that began to develop since the end of 1999, therefore a software vacuum has been created in this sector due to the minimum amount of software products. The main task of the IT sphere is to gain experience in software for transportation, processing and sale of waste.*

**Keywords:** *ERP-systems; CAD; solid domestic waste; soft for the selection of equipment for recycling.*

## **Introduction**

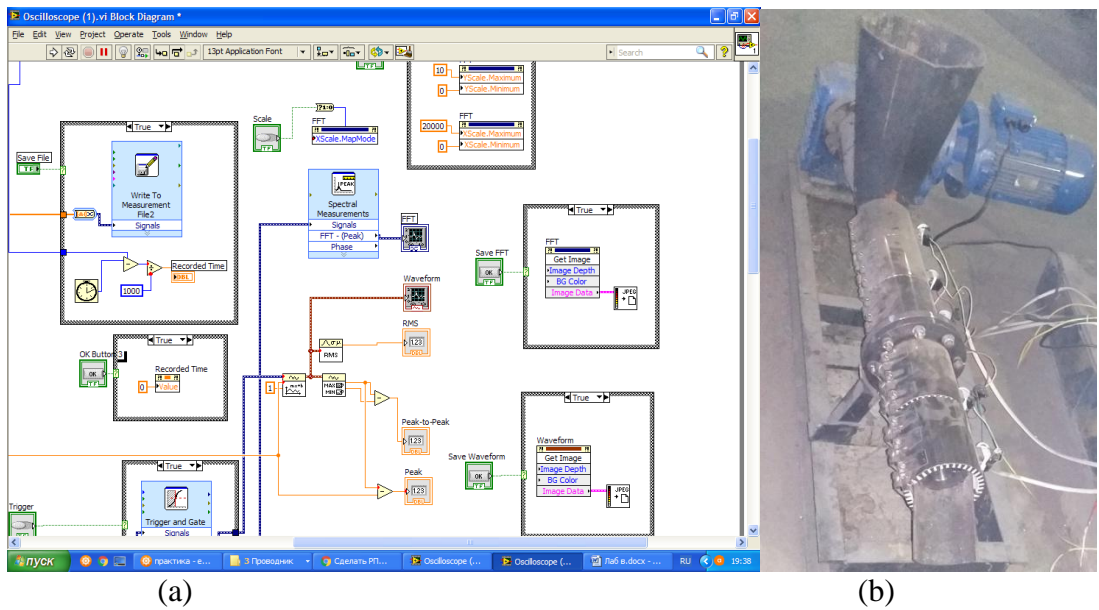
At present, in the specialized laboratory "Test-Saint-Petersburg" the University GUAP based on the software package National tools are being developed 2 types of software products [1]:

1. Soft for the selection of equipment for recycling;
2. Soft for assessing the quality of processing and environmental damage.

This programming process has features due to the novelty of the product.

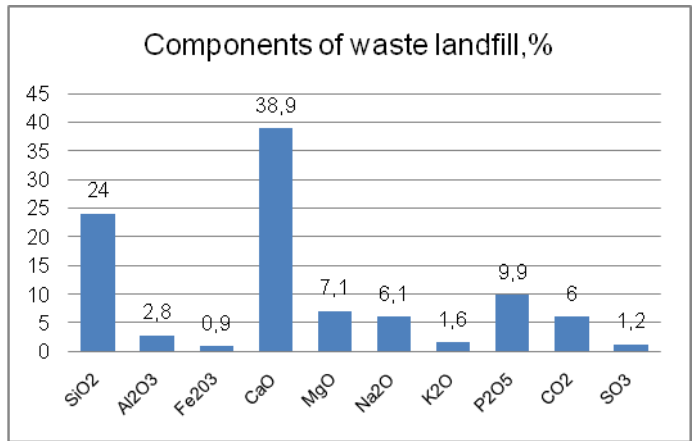
## **Experimental part**

When analyzing existing CAD systems, it is possible to identify several main software products for various industries from among Russian manufacturers: Compass-3D, T-Flex, 1C-Enterprise, Csoft (TDMS, TechnologiCS), Intermeh (Search), 1Ci Appius (1C: PDM), Lotsia Soft (Lotsia PDM PLUS), Top Systems (T-Flex DOCs), Research and Development Center for Applied Logistics (PDM STEP Suite). CALS-technology - the continuity of product supply and support of its life cycle. The basic documents for creating programs, types, standards were GOST [2], as well as the following European documents: ISO 10303 series of standards "Production automation systems and their integration (standard for exchanging data about a product STEP)", ISO 13584 "Parts Library standard for the presentation of product data. Library of parts". From the number of the most significant documents that can potentially be used to create a software product in the field of ecology, it is necessary to highlight: Federal Waste Classifier 2017-2018 and GOST R 54096-2010 "Resource Saving. Waste management Unified system of design documentation and unified system of technological documentation, as well as the following European documents: ISO 10303 series of standards "Production automation systems and their integration (standard for exchanging data about a product STEP)", ISO 13584 "Parts Library standard for the presentation of product data. Library of parts". From the number of the most significant documents that can potentially be used to create a software product in the field of ecology, it is necessary to highlight: Federal Waste Classifier 2017-2018 and GOST R 54096-2010 "Resource Saving. Waste management".



**Figure 1: Example of modeling in LabView: (a) block diagram of the simulated information-measuring environment schematic installation of sensors; (b) extruder machine for waste processing MN-3**

For the simulation of a virtual measuring complex for waste processing, the working control body E4 Extruder was modeled, which allows - a complex for the study of energy consumption in waste processing according to the above databases [3 – 6]. In LabView (Figure1), Extruder-E4 is programmed with several basic keys: Vibro, Waste feed, Turn on water, Worm adjustment, Temperature, Feed to hopper. On the derived graphs - the dependence of engine power on the level of load and performance on the revolutions of the screw. It is very important to model an extruder that is resistant to the harmful effects of the materials presented on figure 2.

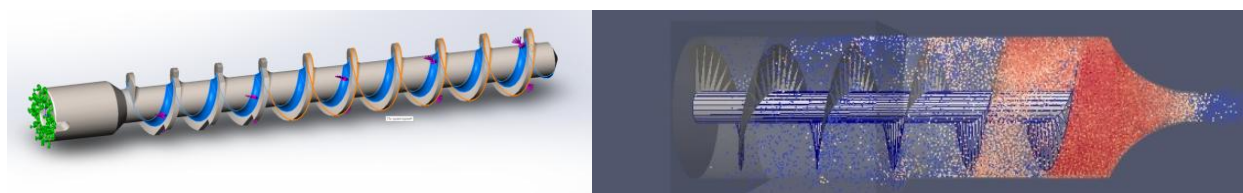


**Figure 2: Morphological and chemical composition of waste different waste treatment landfills in Leningrad region according to Professor I. I. Podlipkiy**

In the development of the program "Extruder e-4" was applied to physical analogy - a device for the measurement of thermal conductivity in the laboratory "New functional materials" GUAP - it-I-400 and ITP-MG-4 "100" on the measurement of thermal conductivity of samples by monotonous heating and stationary method. LabView "Extruder-E4" conducts a study of the sample on several parameters, in conjunction with the installations it-I-400 and ITP-MG-4 "100" analyzes the thermal conductivity of the material and thus seeks compliance with the specified technical materials of the finished product - for example, analyzes the components of chemical products – 10 parameters, construction components and technologies – 5 parameters, agricultural technology – 10 parameters, heat and power characteristics of fuels – 13 parameters[7].

LabVIEW contains extensive libraries of functions and tools designed to create data collection systems and automatic control systems. The use of LabVIEW [8] System in the study of waste management systems has a number of advantages by increasing the visibility of the measurement results, the ability to visually trace the existing dependencies. during the operation for forming RDF raw materials, it was assumed that the following load acts on the extruder screw: the torque on the coupling shaft produced by the engine is 5000 N.

The temperature of the raw material heating inside the extruder reaches 500 C°. It is necessary to determine the zones with the greatest accumulation of load, displacement, deformation (Figure 3). Thus, creating the parameters that are as close as possible to the real operating conditions, it is possible to detect the most loaded zones of the structure during the research and thus to improve the screw design in the stage of design and selection of materials



**Figure 3: Screwing the auger into a grid using the finite element method (Solid Works and YADE), indicating the strength of the action on the screw.**

The ingredients of the mixture to be palletised with a moisture content of 45% were as follows:

- 20 % of cardboard;
- 15 % of plastic;
- 40 % of coal charge;
- 10 % of sawdust; and
- 15 % of waste from the wastewater treatment facilities (sludge).

The feed was loaded into the hopper of MN-3 auger-type machine which started to produce pellets 20 minutes after pre-heating of its heating elements and ramp-up. The process was going for two hours when machine performance began to decrease. The auger rotation speed was increased using a frequency converter, but that raised power consumption by 20%. After three hours of operation, a decision was made to shut the machine down since its performance was minimum with the maximum rotations per minute of the engine.

During the experiment, the frequency converter helped to control engine and, therefore, auger rotation speed. However, speed was adjusted manually by an operator depending on pellet output. Clogging of the auger was not controlled since it was mounted in a metal frame and the process could not be seen. Such actions were random and chaotic. Temperature was not switched off, either, heating bundles were operated in the normal mode so that the edges of the clog in the auger melted and became harder. When the frame was dismantled, the cause of the loss of efficiency could be identified. It was a clog consisting of a compacted waste feed which blocked the auger and resulted in the emergency shutdown (Figure 3).



**Figure 4: Stopper clog removed from the machine when the frame was cleaned**

A decision was made to study the clog at the destructive press:

- 1) for uniaxial compressive strength test;
- 2) for split test; and
- 3) to determine a normal effort at the auger shaft in ParaView software by comparing it to the estimated effort of 238.04kN and to visually monitor the clogging process.

This data was needed to determine the range of action of a pressure gauge to be later mounted in the extruder frame to alarm of the start of the clogging process. By interacting with the frequency converter, the gauge will prevent emergency shutdown which reverses the engine through a change in poles. A shaker may also be used inside the auger to reduce stock adhesion to the auger and prevent clogging.

The uniaxial compressive strength test required to split the clog mechanically into two parts to prepare for testing at Testometric 500 press in the Geomechanics and Mining Issues Centre of the Mining University. The diameter and height of produced samples were duly measured (Figure 6).



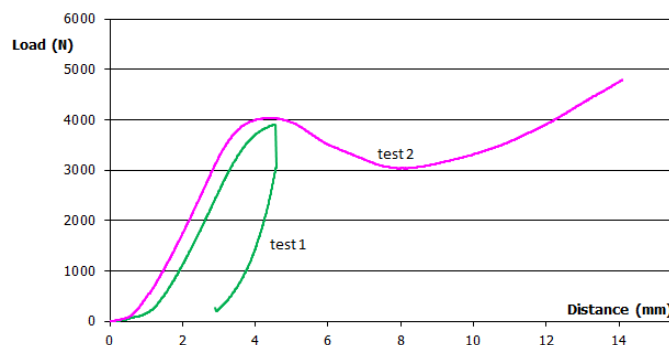
**Figure 5: Uniaxial compressive strength test of the clog**

A cone sample (Sample 1) was compressed at the press first followed by a cylinder sample (Sample 2) (Table 1).

**Table 1: Results of uniaxial compressive strength test of the clog**

Test No.	Max. load (N)	Destruction shift (mm)	L, mm	P, kg/m <sup>2</sup>
Sample 1	3,907.600	2.902	115	56.38050057
Sample 2	4,788.900	14.090	125	69.09626859

Figure 4 shows graphically how changes in deformation (mm) depend on the load (N). Sample 2 apparently has better performance (by 881.3 N) as compared to Sample 1.

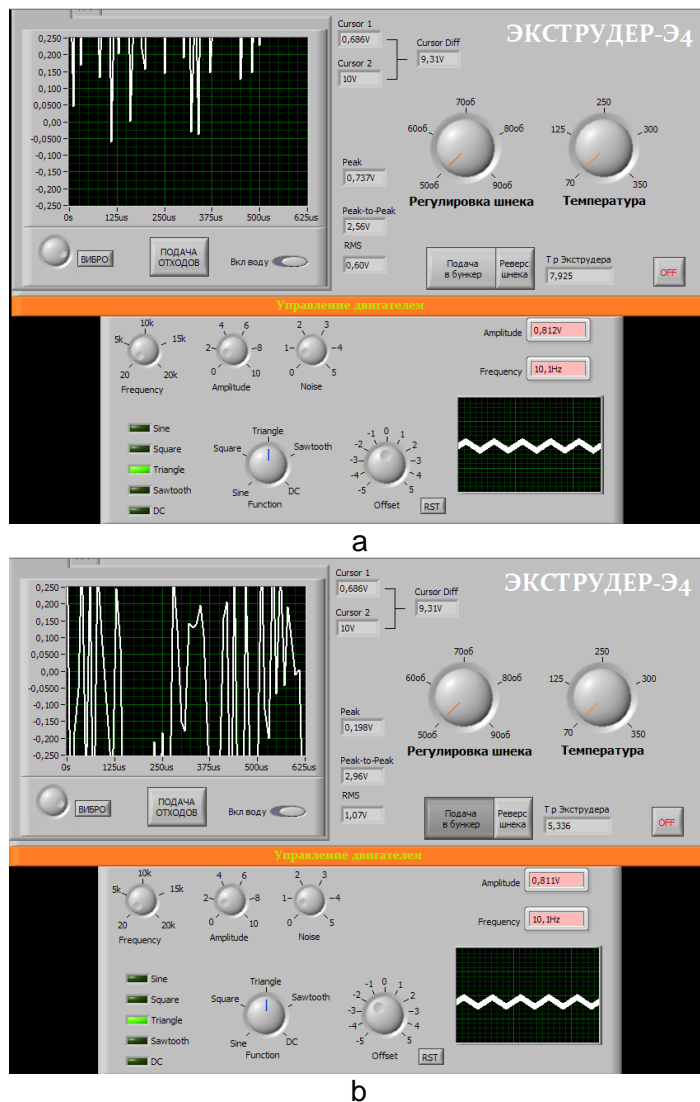


**Figure 6: Deformation of Samples 1 and 2 during uniaxial compressive strength test**



## Results and discussion

After the experiment and the creation of the product, the program will be implemented in parallel in the form of a pilot project at the IBO Yanino, IBO Gorelovo, TBO Novy Svet-Eco. The task for the future is to implement the chain “Waste processing landfill-Research laboratory of New composite materials GUAP-Buyer (enterprise)” [9 – 11]. The main result is the creation of trade turnover in the environment of waste processing and environmental protection of urban areas. Economic benefits in cheap materials that can be sold at a lower cost, unloading the territory of the BCH from the accumulated waste of biothermal composting.



**Figure.7: Model of the extruder and modeling:**  
**a) before download new party of wastes**  
**b) after wastes download**

After the experiment and the creation of the product, the program will be implemented in parallel in the form of a pilot project at the IBO Yanino, IBO Gorelovo, TBO Novy Svet-Eco. The task for the future is to implement the chain “Waste processing landfill-Research laboratory of New composite materials GUAP-Buyer (enterprise)” [9 – 11].

## **Conclusions**

The main result is the creation of trade turnover in the environment of waste processing and environmental protection of urban areas. Economic benefits in cheap materials that can be sold at a lower cost, unloading the territory of the BCH from the accumulated waste of biothermal composting. The results of the work in the software environment are reflected in the submitted screenshots of the program. As part of the commercialization of the project, it is planned to produce mobile extruders that are oriented to the processing of waste of a particular class. Preliminary consulting of the enterprise allows to estimate it in the course of introduction of system of lean production and drawing up specifically for the enterprise of a configuration which allows to introduce at the enterprise a number of extruder lines for preliminary preparation of raw materials for further transportation in a commodity look [12 – 14].

## **Acknowledgment**

*The results of this work were marked on the The grant for young scientists Scholarship of the President Russia - SP-2381.2018.1*

## **References**

1. Qingqing, H. Recent trends in rock dust modifications for improved dispersion and coal dust explosion mitigation // R. Honaker / Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Volume 41, 2016, Pages 121–128.
2. Qingqing, H. Optimized reagent dosage effect on rock dust to enhance rock dust dispersion and explosion mitigation in underground coal mines // R. Honaker / Powder Technology, Volume 301, 2016, Pages 1193–1200.
3. Title 30 – Mineral Resources. Vol. 1, parts 1–199. Washington: U.S. Government Printing Office, 2009. 767 p.
4. Title 30 – Mineral Resources. Vol. 2, parts 600 – 699. Washington: U.S. Government Printing Office, 2009. 750 p.
5. Title 30 – Mineral Resources. Vol. 3, parts 700 to end. Washington: U.S. Government Printing Office, 2009. 750 p.
6. Order No. 440 dated 19 November 2013 on Approval of the Coal Mine Safety Rules Federal Industrial Safety Rules and Regulations / Federal Service for Ecological, Technological, and Nuclear Supervision [electronic resource], accessed at: <http://docs.cntd.ru/document/499060050> (accessed on 18 February 2017).
7. Lindenau, N. I., Origin, Prevention, and Suppression of Spontaneous Fires in Coal Mines // Maevskaya V. M., Krylov V. F., M.: Nedra, 1977. 387 p.
8. Yinlin, J. A comparative study of dust control practices in Chinese and Australian longwall coal mines // Ting R., Peter W., Zhijun W., Zhaoyang M., Zhimin W. / International Journal of Mining Science and Technology, Volume 26, Issue 2, 2016, Pp. 199–208.
9. Lebecki, K. Gas in mines. Katowice: The Main Institution Gornictwa, 2004. 399 p.
10. European Standard EN 13205. Workplace Environment: Assessment of the Productivity of Air-Borne Particle Concentration Meters. German version.
11. European Standard EN 481: 1991. Determination of Conventions on a Fraction Part for Suspended Solids Measurement in the Workplace. German version.
12. International Standard ISO 7708: 1995. Air Quality. Determination of Fractions by Particle Size for Hygiene-Related Fractions.

13. Measurement of thermal conductivity on it- $\lambda$ -400 // educational-electronic text edition prepared at the Department of "foundry and hardening technology" scientific editor prof. Science E. L. Furman. GOU VPO UGTU-UPI, 2005

14. Tuan, L. V. "the Use of LABVIEW environment for the study of SAR," proceedings of the VI all-Russian scientific-practical conference "Scientific initiative of foreign students and postgraduates in Russian universities" 2016, p. 265 – 267

## **Vývoj software na bázi LabVIEW pro zajištění životního cyklu zpracování odpadu**

**Kirill EPIFANTSEV**

*Saint-Petersburg State University of Aerospace Instrumentation, Bolshaya Morskaya str. 67A, 190000 Petrohrad, Ruská Federace, e-mail: epifancew@gmail.com*

### **Souhrn**

*Prioritou v oblasti zpracování průmyslových odpadů není pouze vytvoření nebo modernizace technologií pro jejich zpracování, ale také vývoj software pro modelování zařízení. Mimo jiné současný postup pro skladování tuhého komunálního odpadu vyžaduje informační podporu životního cyklu výrobku. To znamená modernizaci software ERP-systémů. V současné době jsou v Rusku navrženy hlavní typy software, které zajišťují bezproblémové fungování CAD software pro 3D design, a softwarové produkty pro technologickou a ekonomickou podporu výroby. Stalo se to proto, že inženýrský, vojenský a těžební průmysl je v zemi historicky velmi rozvinutý. Recyklace odpadu je relativně mladý průmysl, který se začal vyvíjet od konce roku 1999, a proto v tomto odvětví existuje softwarové vakuum v důsledku minimálního množství softwarových produktů. Hlavním úkolem IT sféry je získání zkušeností se softwarem pro přepravu, zpracování a prodej odpadů.*

**Klíčová slova:** ERP-systémy; CAD; tuhý komunální odpad; software pro výběr zařízení pro recyklaci.

# The Utilization of Recycled Materials from Automobiles in Noise Barrier Structures

**Miroslav BADIDA, Tibor DZURO, Anna BADIDOVÁ, Marek MORAVEC, Lýdia SOBOTOVÁ**

*Department of Process and Environmental Engineering, Faculty of Mechanical Engineering, Technical University of Košice, Park Komenského 5, 042 00 Košice, Slovakia*

*e-mail: miroslav.badida@tuke.sk, tiber.dzuro@tuke.sk, anna.badidova@tuke.sk, marek.moravec@tuke.sk, lydia.sobotova@tuke.sk*

## Abstract

*Significant sources of environmental noise (noise) currently include transport (road, rail and air). Traffic noise can be reduced by building noise barriers. Their design may be varied. The authors present the use of recycled materials from selected vehicle components for their useful life. The results of experimental measurements of selected acoustic descriptors are presented.*

**Keywords:** *noise barriers, recycled materials, sound absorption coefficient  $\alpha$ , sound reduction index  $R$*

## Introduction

Noise refers to any disturbing, annoying, unpleasant, undesirable, inadequate or harmful sound [1, 5]. It is among the most widely spread noxious agents in our living and working environments. Noise has become a serious problem, particularly in recent years, as a consequence of intensive industrial and transport development - about 40 % of noise comes from the working environment and 60 % comes from the non-working environment [2, 4, 5, 6]. Approximately 40 % of the population of the European Union countries is exposed to traffic noise with the equivalent A-weighted sound level exceeding 55 dB and 20 % of the population is exposed to traffic noise with the equivalent A-weighted sound level exceeding 65 dB during the daytime [4, 6]. More than 30 % of the population is exposed to the equivalent A-weighted sound level exceeding 55 dB during night hours, which has a perturbing influence, for example, on human sleep [3, 6]. The significant environmental source of noise is traffic, specifically road transport [4, 5, 6]. The source of noise in this case can be for example: vehicle engines, vehicle aerodynamics and tire-road contact, etc.

Road noise problems are treated with the construction of noise barriers that consist of various materials (Figure 1) with characteristics such as noise absorption and sound reflection [12, 13, 14, 15, 16].



**Figure 1: Examples of the material heterogeneity of noise barriers**

Several research teams [2, 3, 18] have dealt with the research of acoustically suitable materials. The article contains the results of the scientific and research work of authors presented with a focus on the development of new, acoustically suitable materials produced on the basis of recycled components from vehicles after the expiry of their life and the research of their acoustic properties (sound reduction index  $R$  and sound absorption coefficient  $\alpha$ ) [2, 3, 7, 11].

## 1 Measurement of Selected Acoustic Parameters of the Acoustic Materials under Development

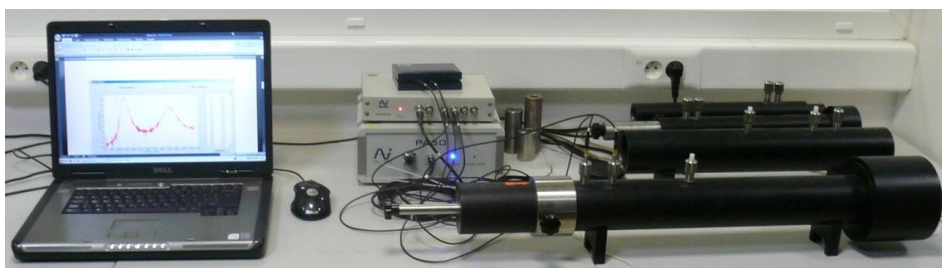
The following acoustic parameters were chosen from several possible acoustic descriptors:

- the sound reduction index  $R$ ,
- the sound absorption coefficient  $\alpha$ .

The sound absorption coefficient  $\alpha$  and the sound reduction index  $R$  can be measured by two methods:

- the standing wave ratio method; and
- the transfer function method.

The transfer function measurement method was utilized. This method can be used for measuring the sound absorption coefficient  $\alpha$ , the reflection factor, the normal impedance and the normal admittance [17 – 20]. Figure 2 shows an impedance tube based on the transfer function method.



**Figure 2: The impedance tube (Kundt tube)**

The proposed measuring methodology includes the utilization of a Kundt tube with two positions of the positioning microphones and the system of numerical frequency analysis for the determination of normal incidence sound absorption coefficient  $\alpha$  of sound absorbers. It can be applied for the determination of the acoustic surface impedance or acoustic surface admittance for the sound absorbing materials. The impedance ratios of sound absorbing materials are proportional to their physical properties, such as airflow resistance, elasticity, porosity and density.

In compliance with STN EN ISO 10534-1 [12] standard, the proposed test method utilizes an impedance tube with a sound source connected to one end and a test specimen mounted in the tube on the other end. This test method is an alternative measurement method, which is, in general, much faster than the method included in STN EN ISO 10534-1 [13].

### 1.1 The methodology for measuring

The proposal of methodology for measuring selected acoustic descriptors by using an impedance tube and by applying the method of transfer function is presented in Figures. 3, 4, 5 and 6. Detailed measurement procedure is described in monography Badida et al. [7].

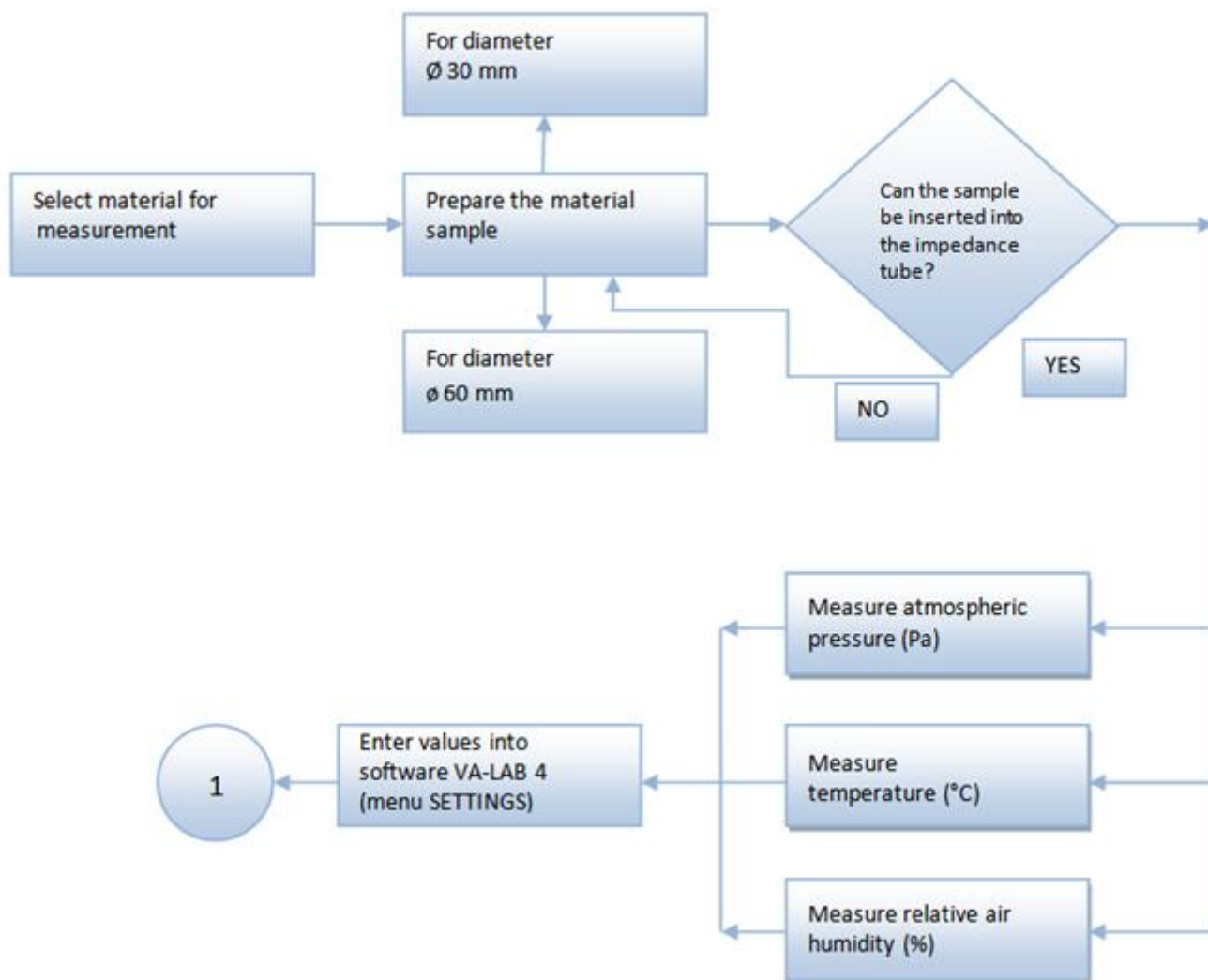
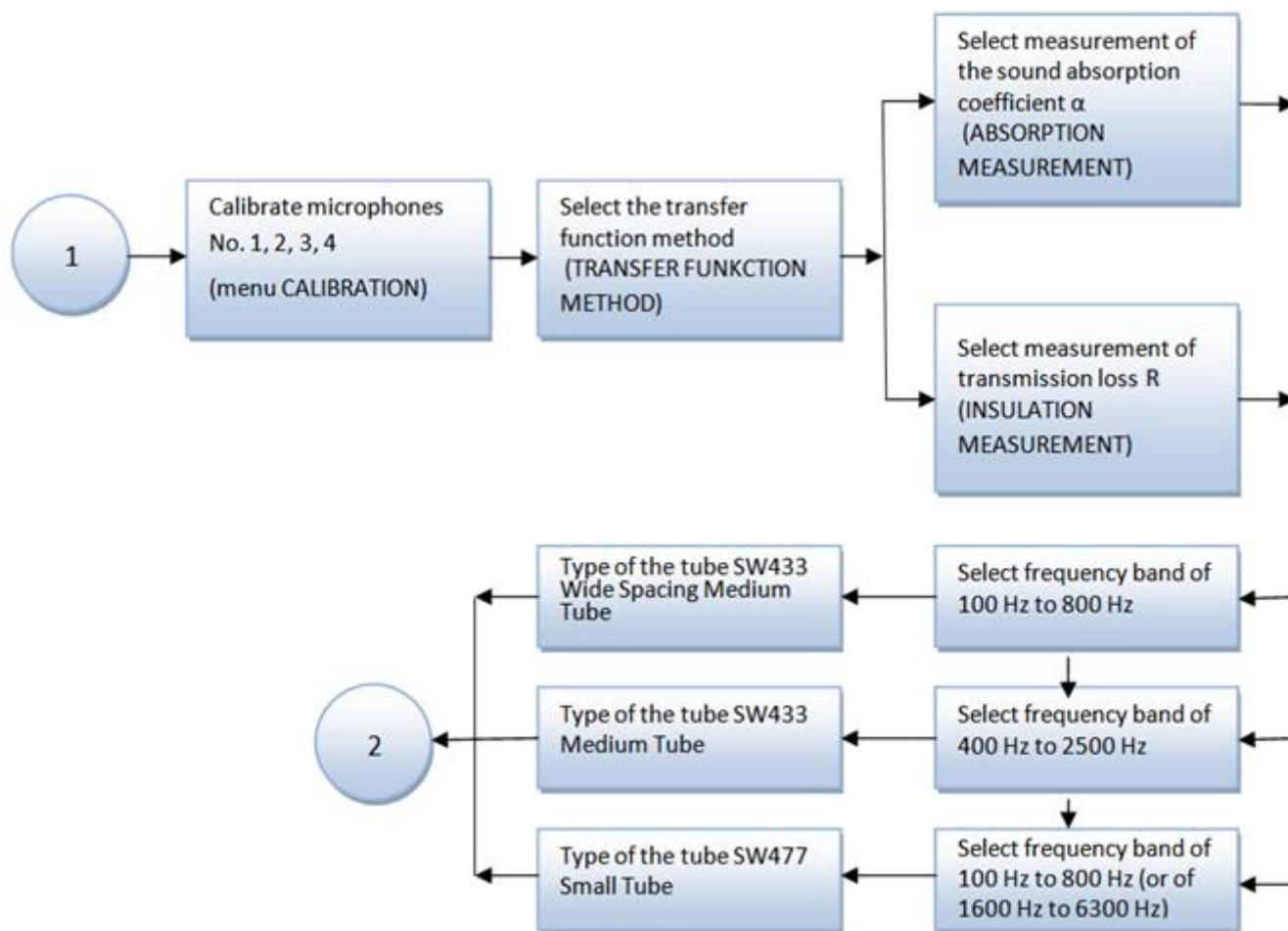


Figure 3: Methodology for measuring selected acoustic descriptors



**Figure 4: Methodology for measuring selected acoustic descriptors**

Measurement of sound absorption coefficient for each material was repeated 10 – 15 times and calculated averaged values. We consider this number of measurement to be statistically significant.

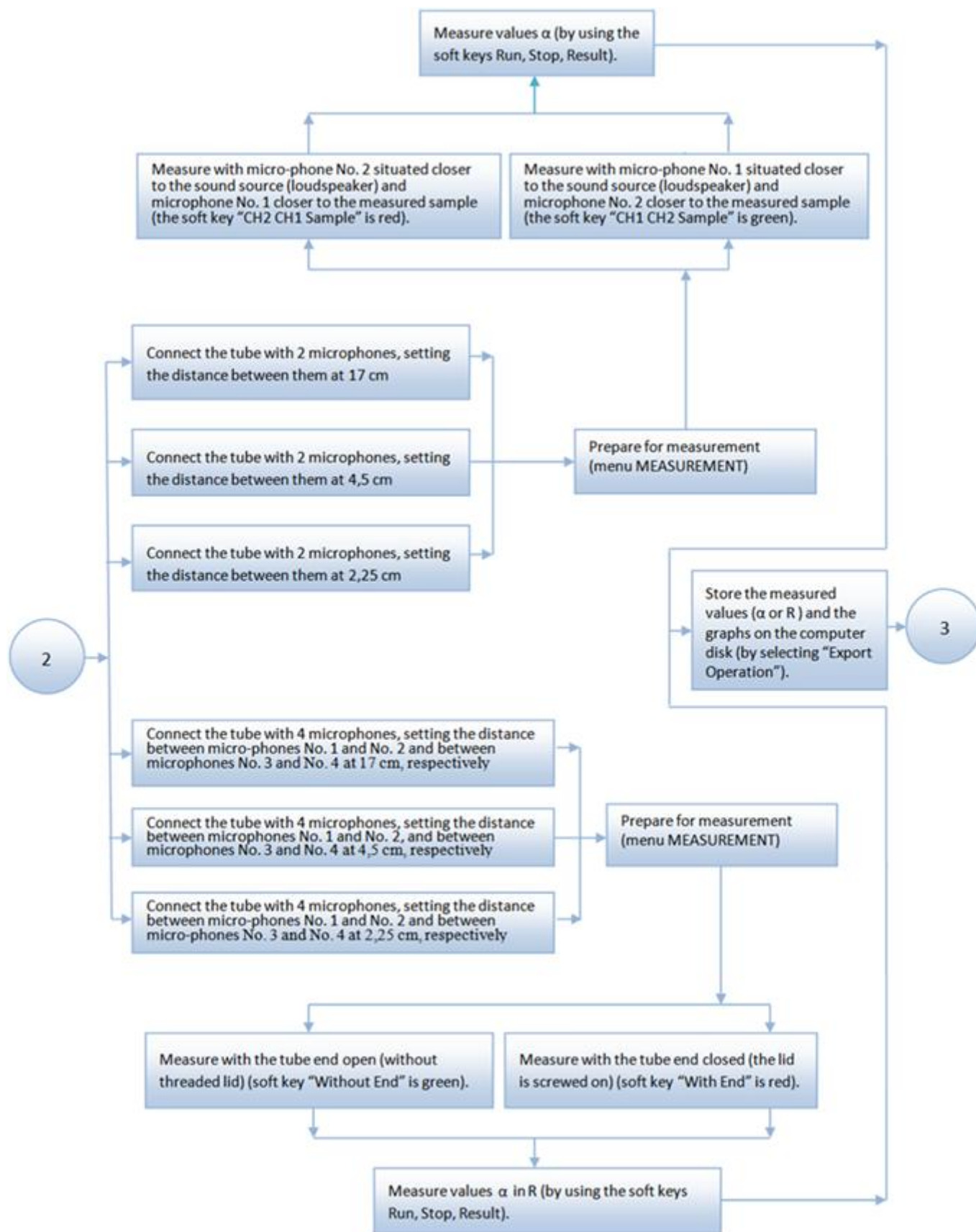
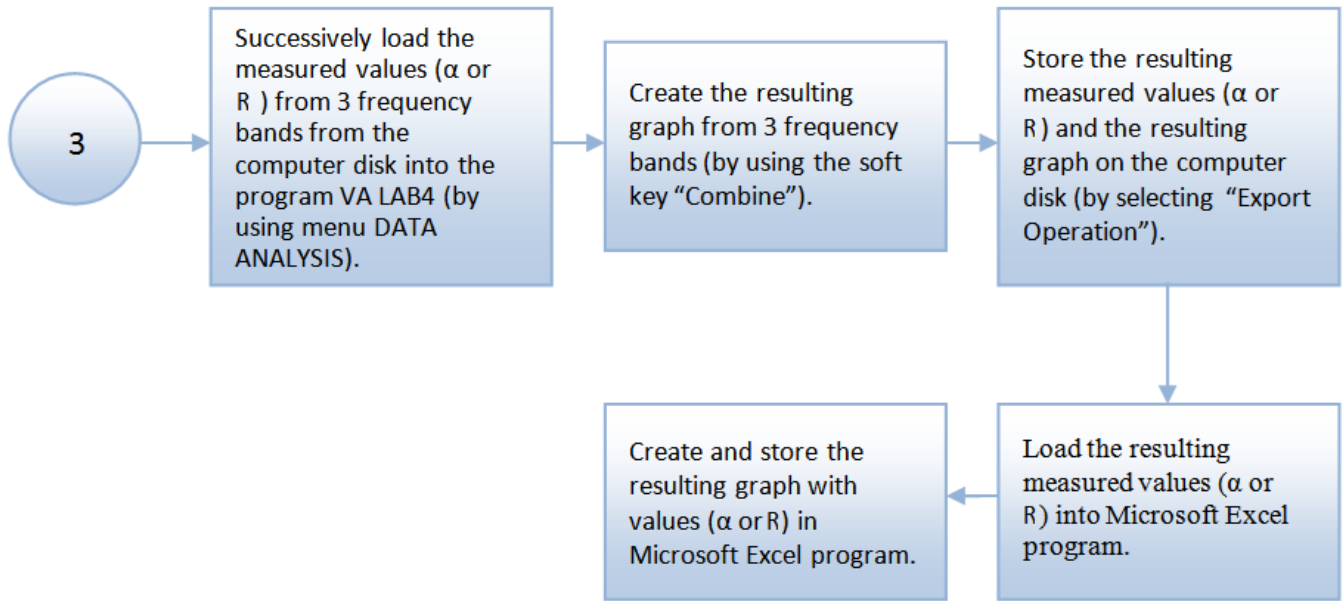


Figure 5: Methodology for measuring selected acoustic descriptors



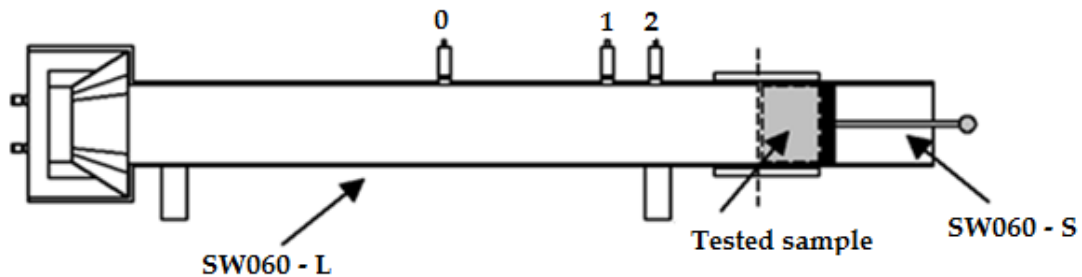


**Figure 6: Methodology for measuring selected acoustic descriptors**

### 1.2 The Hardware and Software Equipment Used

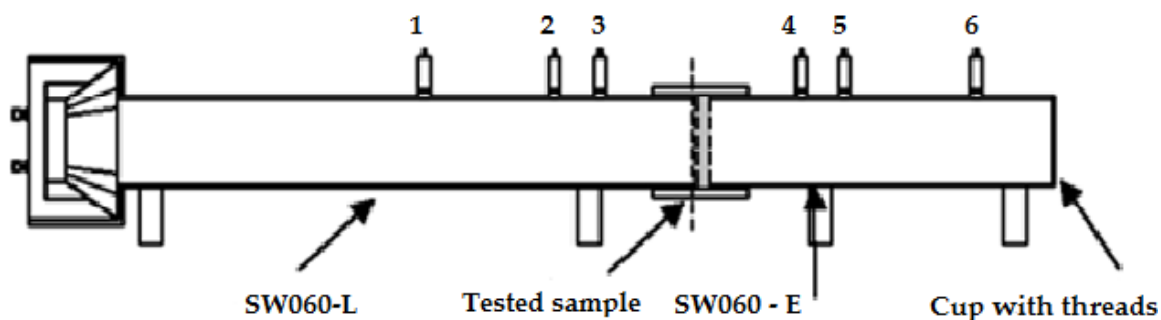
The architecture of hardware equipment used for measuring the sound absorption coefficient  $\alpha$  (for the frequency bands 100 – 800 Hz and 400 – 2500 Hz) is shown in Figure 7.

The measured system includes the tube with the inner diameter of 60 mm (marked as SW060-L) and the holder of the tested sample with the inner diameter of 60 mm (marked as SW060-S).



**Figure 7: The sound absorption coefficient  $\alpha$  system measured: 0, 1, and 2 are the mounting places for microphone sockets**

The system for measuring of the sound reduction index R (for the frequency bands 100 – 800 Hz and 400 – 2500 Hz) is shown in Figure 8. Similarly, the measured system consists of the tube with the inner diameter of 60 mm (marked as SW060-L) and of the tube extension piece with the inner diameter of 60 mm (marked as SW060-E).



**Figure 8: The sound reduction index  $R$  system measured: 0, 1, 2, 3, 4, and 5 are the mounting places for microphone sockets**

### 1.3 The Experimental Materials Used in Testing

For experimental measurements, materials from selected components of vehicles after the expiry of their life cycle were used. Materials tested were recycled by operations such as crushing, cutting, grinding, heating, stamping, etc.

Specifically, the following materials were used.

- **Ekamolitan** (Figures 9 and 10): The material was manufactured by the recycling of a pure polyurethane foam (PUR foam) from seats taken from old vehicles by adhesive-free hot pressing of the recycled PUR products technology:
  - Ground fraction: 2.0 –10 mm,
  - Pressing at 200 °C (Steaming by superheated steam,
  - Pressing pressure: 5.7 kPa,
  - Hold time under the pressure at given temperature: 12 min,
  - Pressed piece density: 1.2 g·cm<sup>-3</sup>.

Figure 9 shows the specimens of the PUR foam ground fraction. Figure 10 shows the result after pressing, i.e. Ekamolitan foam.



**Figure 9: Ground fraction of PUR foam**



**Figure 10: Ekamolitan after pressing**

- **Recycled rubber** (Figures 11 and 12): It is the product of the process of recycling used tires. To produce sound-absorbing material, the rubber sawdust, rubber cords and rubber grinding layer from tire retreading is suitable. The mono-structural material is most often produced from a rubber fraction. The technical material selected:
  - Ground fraction: 4 – 6 mm,
  - Pressing temperature: 900 – 1200 °C,

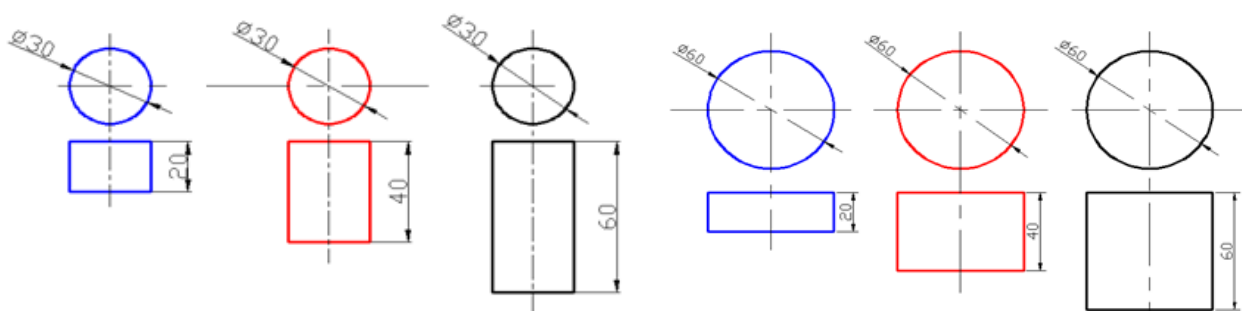
- pressing pressure: 2.0 MPa,
- Hold time under the pressure at given temperature: 12 – 15 min.,
- Pressed piece density: 1.65 g·cm<sup>-3</sup>.

The author of this paper filed patent application No. 1/288237 [8] dealing with the production of this sound-absorbing material.



**Figure 11: Ground Fraction of Recycled Rubber**   **Figure 12: Recycled rubber after pressing**

The tested samples with different thickness from 20 to 50 mm and with diameter  $\varnothing$  30 and 60 mm are shown in the Figure 13.



**Figure 13: Sample sizes**

## 2 Construction and Material Solutions of Noise Barriers

Anti-noise measures can be passive or active. Active measures aim for noise prevention. Passive ones come after an increase in noise. Noise barriers belong to passive anti-noise measures. They reduce the sound coming into living areas from busy roads through absorption, transmission or reflection back through the roads or intensity the sound to travel a longer route. Noise barriers are utilized for the purpose of reducing the noise intensity coming from traffic to the values required by hygienic regulations. Noise barriers can be:

- noise barriers designed as:
  - **reflective noise barriers** (made of hard sound-reflective materials),
  - **absorptive noise barriers** (made of porous sound-absorbing materials).

The shapes of noise barriers are various [7]. In practice, there are several shapes of the barrier top [7] with the aim of shortening the barrier height or obtaining the reduction characteristic of a higher barrier.

The constructions of noise barriers are made of homogeneous materials such as concrete, brick, wood and so on, or from several materials, such as a combination of glass and metal, metal and wood and so on. Noise barriers are frequently structurally designed as a multi-layered sandwich construction consisting of several material types. The sandwich structure is very suitable in terms of the so-called Helmholtz resonator focused on the continuous phase transition of sound wave energy into thermal energy [7]. The article's authors focused their attention on the development of sound-absorbing materials suitable for the sandwich construction of noise barriers from the selected components of vehicles after the expiry of their life cycle, mainly - tyres, car seats and car seat covers (Figure 14).

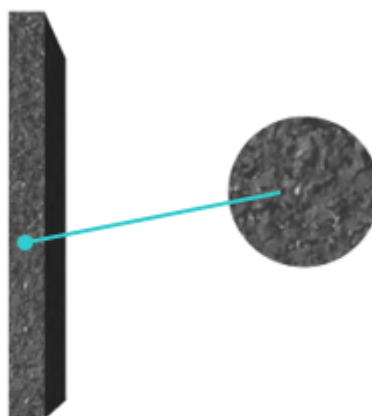


**Figure 14: Selected vehicle components**

The recycling product of vehicle tyres suitable for the subsequent production of the sound-absorptive elements is rubber chippings with various grain size, fabric cords and rubbing “dust” from the treading of vehicle tyres. In general, it is possible to produce several variants of sound-absorptive elements:

- a monostructural element made from one fraction of rubber chippings only,
- a sandwich structure where the sandwich consists of 2 – 3 layers of rubber chippings of various grain sizes,
- a sandwich structure, where the sandwich is created from 1 – 2 layers of the rubber chippings and 1 layer of fabric cords,
- a sandwich structure, where the sandwich is created from 1 – 2 layers of the rubber chippings from car seats and car seat covers.

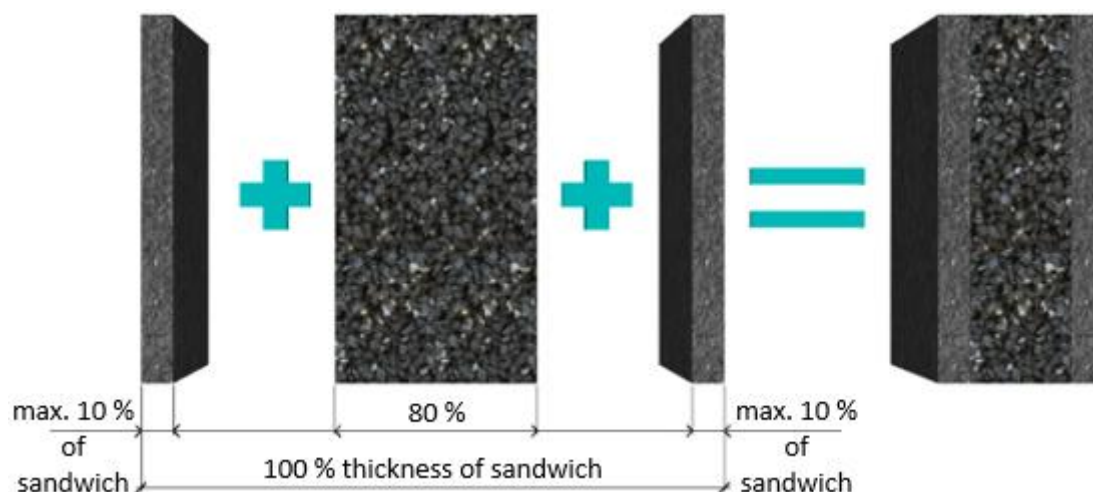
A monostructural element (Figure 15) is produced most often from a rubber fraction with a grain size of 4 – 6 mm. It may have a smooth surface of the front wall or a raised surface. The raised version enables the increasing of the product height, which has a positive impact on the level of the product's sound absorption. The value of the sound absorption is closely connected with the volume mass, hardness and strength of the product.



**Figure 15: Monostructural element**

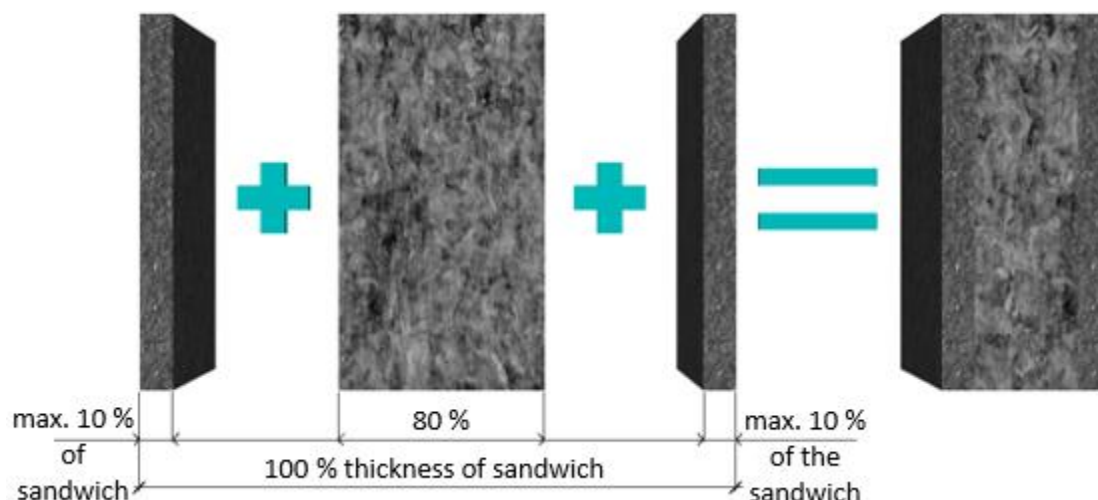
The elements with sandwich structure created from layers of rubber chippings (Figure 16) with various grain sizes are designed in such a way so that sandwich core plays a decisive sound-absorbing role. The top and bottom layer have an especially protective function. Each of these layers may have at most 10 mm - 15 mm of thickness, which presents approximately up to 10 % of the product's entire thickness. It must not act reflectively with its structure, quite the opposite, it must be permeable for sound waves. From this point of view, to the authors have proven the use of rubbing "dust", which due to its needle-like shape, allows to fulfil the protective function on one hand and the function of the good permeability of soundwaves. The sandwich core, which creates 80 % or with a two-layered sandwich, 90 % of the thickness, fulfils the crucial function of sound absorption.

The sandwich must be sufficiently rigid and flexible and so as to create "a sound labyrinth", rubber chippings with grain sizes of 5 – 6 mm are recommended. The bottom layer is made of fine chippings (< 5 mm).



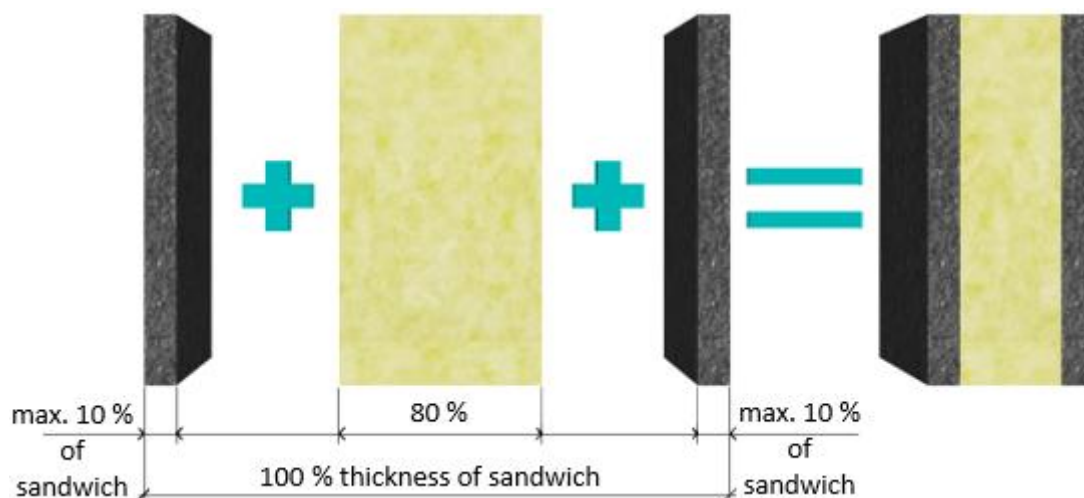
**Figure 16: Element with sandwich structure from layers made of rubber chippings**

The sound-absorbing element of the sandwich structure with the utilization of fabric cords (Figure 17) is an analogy of the previous element where the sandwich core is made of compacted fabric cords. Comparing the rubber, the fabric cords provide better sound absorption. However, they have heavier compaction and they do not create such a hard and cohesive layer as the rubber sandwich. Therefore, the function of the upper and bottom layers of the sandwich is very important in this model. In addition, it also fulfils the function of the sandwich's reinforcement.



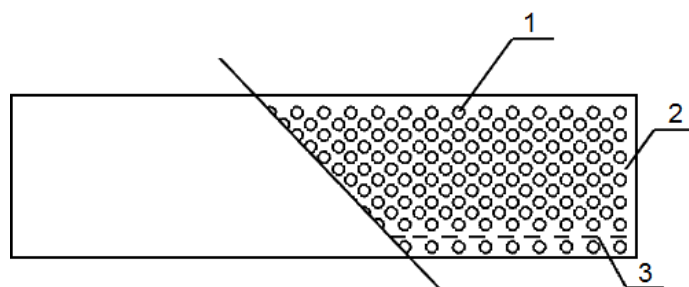
**Figure 17: The element with the sandwich structure with layers made of rubber chippings and fabric cords**

A similar structural solution is the sandwich structure of the sound-absorbing element, where the layer made of fabric cords is replaced by the layer of chippings from car seats and car seat covers (Figure 18). The compacted material from car seats and car seat covers is characterized by good sound absorption. In addition, with this material it is possible to obtain more rigid and compact elements. This is so-called eco plastic foam.



**Figure 18: An element with a sandwich structure from a layer made of rubber chippings and eco plastic foam**

For sound-absorbing applications, it is possible to use rubber chippings also in combination with concrete (Figure 19).



**Figure 19: Construction element made of rubber concrete**  
Key: 1 - Rubber granulate from tyres, 2 - Concrete mixture, 3 - Reinforcement

The rubber chippings are applied as a partial substitution of aggregate. Chippings with a maximum diameter 7 mm grains are used, while the rubber content in the concrete mixture is allowed up to 40 % of the total mass volume. To make the product tougher, the produced element can be reinforced by metal to increase the efficiency of the sound absorption and to improve the aesthetics aspect, the problematic side may have a raised pattern with various geometric shapes.

### 3 Sandwich Production Technology

Pressing technology or microwave-heating compaction is used in the production of sound-absorbing or sandwich elements.

### **3.1 Sandwich Production Technology That Uses Pressing**

This technology utilizes large-area presses - hydraulic ones. The pressing is carried out under high pressure - at least 2.0 MPa with heated pressing devices. The bottom part is heated to 120 °C, the upper part heated to 90 °C. The press mould must be of such a structure, so as it has good heat transfer. The press mould used is metal, two-part. The whole process is discontinual. The mixture of rubber chippings, or fabric cords and adhesive is processed in mixers. Each layer is mixed separately. According to the thickness of particular layers, the raw material shot is selected according to the thickness of individual layers (rubber chippings, fabric cords or ground car seats and car seat covers). The concentration of adhesive ranges from 12 – 16 % by weight. To make the chemical reaction of crosslinking and compacting faster, a catalytic agent is added to the adhesive in a concentration of max. 0.2 % by weight. In case there is a request to produce a fireproof finish, approx. 6 – 8 % of fire retardant is added to the mixture. The adhesive is polyurethane-polybutadiene based, the fire retarder containing antimony oxide and bromo aromatic. The individual layers (rubber chippings, fabric cords, PUR - polyurethane foam) are gradually added to the mould. The pressing process lasts approx. 12 – 15 minutes.

### **3.2 Sandwich Production Technology Using Microwave Heating**

The high energy and economic intensity of the production using pressing can be addressed by microwave heating technology. Compared to classic pressing, the advantage of this method is the significant shortening of a production technological cycle from 12 – 15 minutes to 4 – 5 minutes. It is not necessary to heat the moulds to high temperatures. There is no need of a high pressing force or expensive moulds. The needed mixture is prepared in a mixer or stirring devices. The forms can be simple and they used to be wooden ones. The closed mould moves on a conveyor belt into a microwave tunnel, where crosslinking is carried out. The authors of this article have been conferred Utility Model No. 572/2011 for this technology [9].

### **3.3 Technology of Rubber Concrete Production**

The technology for the production of rubber concrete does not differ from concrete technology - i.e. cement, water, aggregate and rubber chippings are mixed in the required proportions. The chippings of the max. diameter of a grain of 7 mm is used, while the content of the rubber chipping in the concrete mixture may not exceed 40 % by weight. The authors of this article have been conferred Utility Model No. 5982/2011 [8].

### **3.4 Technology for the Production of Sound Absorbing Elements from Car Seats and Car Seat Covers**

Car seats and car seat covers are produced from soft materials. Therefore, the chippings have a structure of high porousness and present an excellent basis for the production of sound-absorbing elements. The whole process is made through the pressing of PUR recycled products, or from car seat covers chippings. The ground fraction ranges from 2.0 mm up to 10 mm. The pressing process is carried out at a temperature of 200 °C and a pressing force of 5.7 kPa. The holding time under pressure at a given temperature is 12 minutes [7]. The products produced on the basis of recycled car seats and car seat covers are commonly known as eco plastic foam [17].

## **Conclusions**

The authors of the article focus on the development of acoustically suitable materials produced on the basis of recycled products from vehicle components after the expiry of their life cycle for a long time. Absorbers with appropriate acoustic properties (sound absorption and sound reflection) are being intensely sought after (developing) for noise barrier structures. Considering several possible acoustic descriptors, the research has oriented its attention on the following:

- sound absorption coefficient  $\alpha$ ,
- sound reduction index  $R$

of newly developed materials: recycled rubber, eco plastic foam and their combinations in sandwich structures. The measurements were made through an impedance tube, which is based on the method of transfer function [12, 13].

Experimental measurements were carried out in the Department of Process and Environmental Engineering of Faculty of Mechanical Engineering of Technical University of Košice. The measurement results of the sound absorption coefficient  $\alpha$  coefficients of a homogeneous material (recycled rubber, eco plastic foam) with a diameter of 30 mm and thickness of 20, 40 and 60 mm are given in Figure 20. The results of the measurements of the sound reduction index  $R$  of the same homogeneous material with a diameter of 60 mm and thickness of 20, 40 and 60 mm are given in Figure 21.

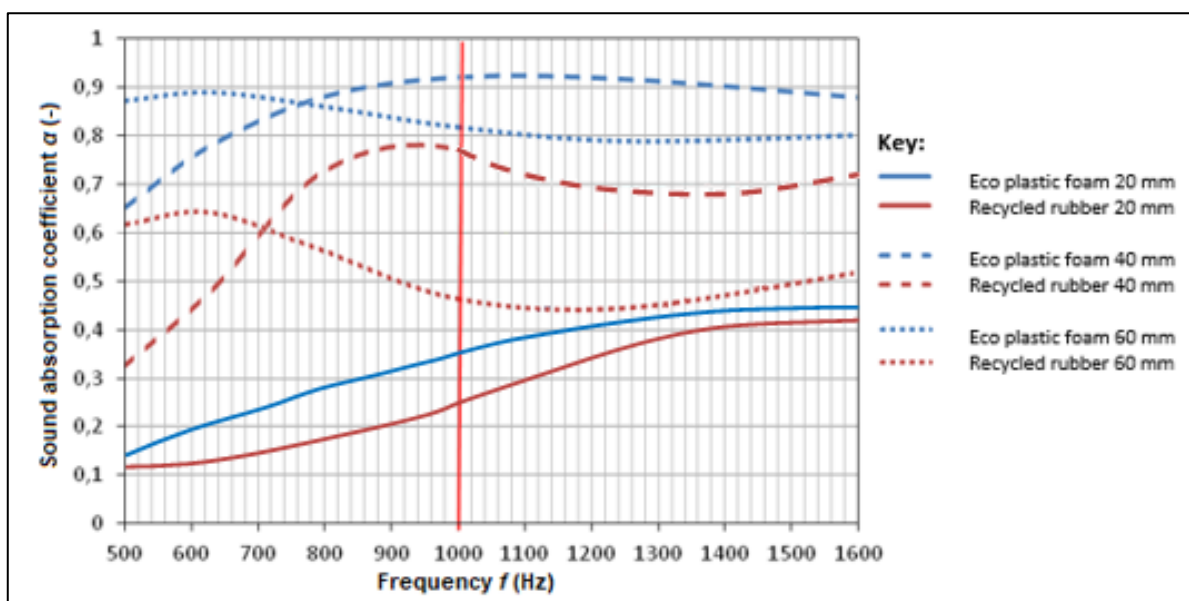


Figure 20: Sound absorption coefficient  $\alpha$ , (the material thickness 20, 40 and 60 mm)

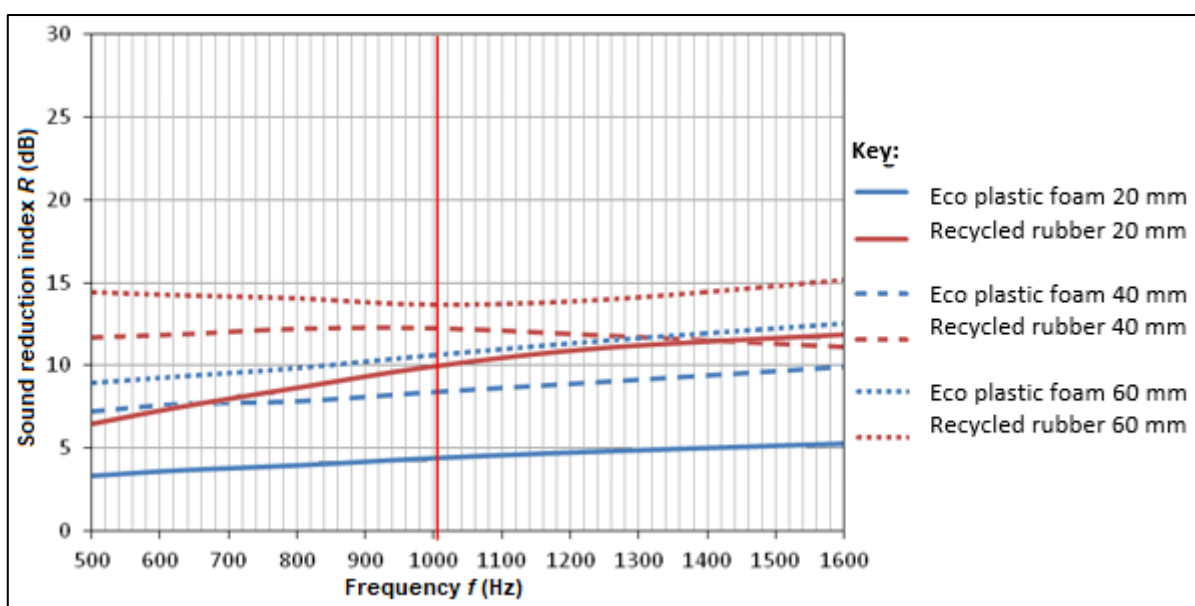
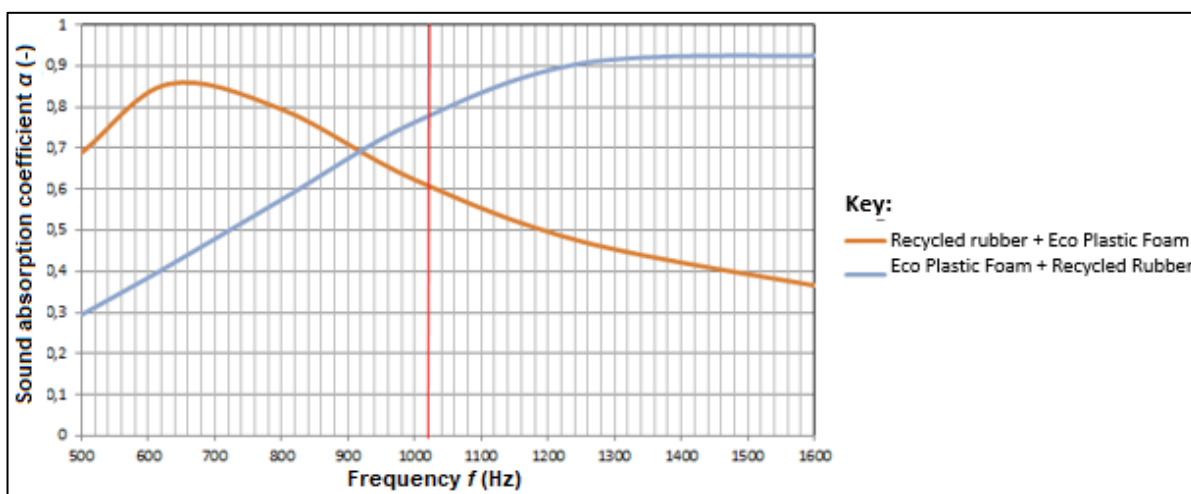


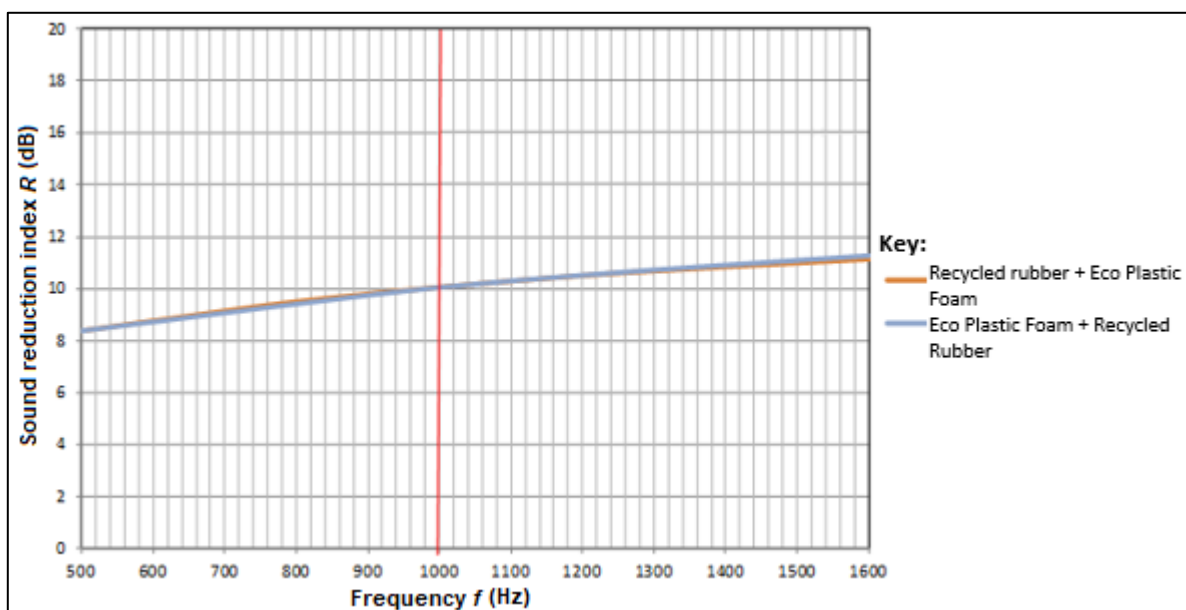
Figure 21: Sound reduction index  $R$  (the material thickness 20, 40 and 60 mm)



It is possible to state that the coefficient of sound absorption  $\alpha$  with the application of homogeneous recycled rubber up to the thickness of 40 mm tends to rise and with increasing thicknesses, to fall slightly. The frequency plays also an important role. The acoustic feature of the eco plastic foam, depending on its thickness, is identical to the recycled rubber, but it is characterized by the higher coefficient of sound absorption coefficient  $\alpha$ . The sound reduction index  $R$  arises upon the application of both, the recycled rubber and eco plastic foam with increasing thickness. The reduction index is better for recycled rubber than for eco plastic foam with the same thickness. The authors of the article also carried out the measurements of the sound absorption coefficient  $\alpha$  and the of sound reduction index  $R$  of the sandwich absorbers consisting of various combinations of two materials (recycled rubber + eco plastic foam and eco plastic foam + rubber) with a thickness of 20 + 20 mm and 30 + 30 mm. The results of the measurements in the frequency band of 500 to 1 500 Hz are presented on Figures 22 and 23.



**Figure 22: Sound absorption coefficient  $\alpha$  of Two-Layered Sandwiches (the total thickness of sandwiches being 40 mm)**



**Figure 23: Sound reduction index  $R$  of Two-Layered Sandwich Absorbers (the total thickness of sandwiches 40 mm)**

The frequency spectrum of traffic noise reaches its maximum within the range of 500 to 1500 Hz, while the loudest noise originates from the frequency of 1000 Hz. It results from the measured values of the sound reduction index R two-component sandwich absorbers that the order of individual layers (materials) of sandwich is not important. In connection with the sound absorption coefficient  $\alpha$ , the previous statement does not apply anymore. In this case, the order of the sandwich layers (the absorber) away from the noise in the measured materials, the following is recommended: an arrangement with recycled rubber + eco plastic foam is suitable for frequencies from 500 to 900 Hz and for frequencies from 900 to 1500 Hz, an arrangement of eco plastic foam + recycled rubber is suitable.

The experimental measurements that were carried out proved the suitability of the application of developed materials produced from recycled components (tires, car seats and car seat covers) after the expiry of their life cycle in the effort to utilize them in the construction of noise barriers (shields).

## Acknowledgment

This work was supported by the Ministry of Education of the Slovak Republic under grant project APVV 15-0327 (50 %) and grant project KEGA 045TUKE-4/2018 (50 %).

## References

1. Decree of the Ministry of Health of the SR no. No 549/2007 laying down details of the permissible values for noise, infrasound and vibration and requirements for objectification of noise, infrasound and vibration in the environment.
2. Sobotová, L., Jurkovičová, J., Ševčíková, L., Ághová L.: Specific effects of traffic noise on the human organism. Specific Effects of Traffic Noise on Human Organism. Environment Vol. 42, No. 4, p. 185 – 188, 2008.
3. Berglund, B., Lindvall, T., Schwela, D., H. (EDS.): Guidelines for community noise. Geneva: WHO, 2000, p. 161.
4. European Environmental Agency. Quiet Areas in Europa; EEA Report No 14/2016; The Environment Unaffected by Noise Pollution; EEA: Luxemburg. 2016.
5. European Environmental Agency. Noise in Europe 2014; EEA Report No 10/2014; EEA: Luxemburg, 2014, p. 63.
6. Nugent, C.: Environmental noise in Europe; European Environmental Agency: Luxemburg.
7. Badida, M.; Lumnitzer, E.; Bartko, L. Possibilities of Reducing Traffic Noise (In Slovak), Elfa Košice: Sever, Slovakia, 2011; p. 303, ISBN 978-80-8086-181-0.
8. Mátel, F., Ochocová, R., Badida, M., Lumnitzer, E.: Rubber-reinforced construction elements for anti-noise applications, Utility pattern no. 5982, Industrial Property Office of the Slovak Republic: Banská Bystrica, 2011 (in Slovak).
9. Mátel, F., Ochocová, R., Badida, M., Lumnitzer, E.: Compact elements made of recycled rubber produced by microwave heating technology. Utility pattern no. 5721/2011, Industrial Property Office of the Slovak Republic: Banská Bystrica, 2011 (in Slovak).
10. Mátel, F., Ochocová, R., Badida, M., Lumnitzer, E.: Patent No. 1/288237 Non-Flammable Treatment of Sound-Absorbing Elements from Recycled Carpets and Rubbers. (In Slovak: Flammable Adjustment of Sound Effects of Recycled Carpets and Gums); Office of Slovakia, 2010.
11. Badida, M.; Sobotová, L.; Borošová, L.; Liptai, P.; Moravec, M. The research of acoustic properties of sandwich absorbers on the aluminium foam base. In Proceedings of the In. Tech 2015, Rijeka, Croatia, 9-11 September 2015, p. 315 – 318.
12. STN EN ISO 10534-1: 1996. Acoustics - Determination of Sound Absorption Coefficient and Impedance in Impedance Tubes - Part 1: Method Using Standing Wave; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1996.

13. STN EN ISO 10534-2: 1998. Determination of Sound Absorption Coefficient and Impedance in Impedance Tubes – Part 2: Method of Transformation Function; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1998.
14. STN ISO 10847:2000. Acoustics - Determination of Insertion Loss of External Noise Barriers of All Types at the Place of Permanent Storage (In Situ); International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2000.
15. STN EN 1793-1: 1997. Road Noise Reducing Devices. Test Methods for Determining Acoustic Properties. Part 1: Determination of Sound Absorption; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1997.
16. STN EN 1793-2: 1997. Road Noise Reducing Devices. Test Methods for Determining Acoustic Properties. Part 2: Determination of Airborne Sound; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1997.
17. Šooš, L.; Havlík, T.; Badida, M.; Ochotnický, P.; Víglaský, J.: Project no. P11790 / 2016: Integrated research platform for the evaluation of individual waste streams, especially from the automotive industry, Phase I of the solution, SjF STUBA, 2017, 216 pp.
18. Sanaf, A.: Recycling and Management of End-of-Life Vehicles in the EU, AV Akademikerverlag, Saarbrücken, Germany, 2015; p. 92, ISBN 978-3-639-87230-9.

## Využitie recyklovaných materiálov z automobilov v konštrukciách protihlukových stien

**Miroslav BADIDA, Tibor DZURO, Anna BADIDOVÁ, Marek MORAVEC, Lýdia SOBOTOVÁ**  
Katedra procesného a environmentálneho inžinierstva, Strojnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Park Komenského 5, 042 00 Košice, Slovensko  
e-mail: miroslav.badida@tuke.sk, tiber.dzuro@tuke.sk, anna.badidova@tuke.sk, marek.moravec@tuke.sk, lydia.sobotova@tuke.sk

### Souhrn

Medzi významné zdroje environmentálneho zvuku (hluku) v súčasnosti patrí doprava (cestná, železničná a letecká). Znižovanie dopravného hluku je možné výstavbou protihlukových stien. Ich konštrukcie môžu byť rôznorodé. Autori prezentujú využitie recyklovaných materiálov z vybraných komponentov automobilov po dobe ich životnosti. Uvádzajú sa výsledky experimentálnych meraní vybraných akustických deskriptorov.

**Kľúčová slova:** protihlukové steny, recyklované materiály, index útlmu  $R$ , koeficient zvukovej pohltivosti  $\alpha$

## A study of the Kladno blast-furnace slag: History, characterization and possible utilization

Ivana PERNÁ<sup>a</sup>, Monika ŠUPOVÁ<sup>a</sup>, Tomáš HANZLÍČEK<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Institute of Rock Structure and Mechanics CAS, v.v.i., V Holešovičkách 41, 182 09 Prague 8, Czech Republic

<sup>b</sup> Science and Technology Park, U Panelárny 136, 273 43 Buštěhrad, Czech Republic

e-mail: perna@irms.cas.cz

### Summary

This paper mainly deals with the reuse of the blast-furnace slag at the Kladno town deposit and the identification of the changes in its composition occurring during its treatment. The original technology from the beginning of the 20th century was based on the possibility of slag reuse by means of slaked lime. This idea has been modified by the application of an alkali silicate solution instead. Alkalization involves extremely fast hardening accompanied by important changes in mineral composition with newly formed crystal phases and a certain share of amorphous participants in the solidified mass. The paper describes the alkalization of blast-furnace slag and the transformation of raw-material crystal phases into new types of sorosilicate in the solidified matter.

**Keywords:** Blast-furnace slag, alkalization, infrared analysis

### Introduction

The blast-furnace slag from the Central Bohemian town of Kladno is a vestige of the massive iron production in the 19th and 20th centuries (1855 – 1975). The slag was heaped near the industrial field of blast furnaces. The visible layers of the stratified slag (Figure 1 – marked by an arrow) correspond to the method of deposition (wagons of red-hot slag were transported from the blast furnace and emptied one after the other). The production of iron increased every year (it was enormous during the First World War). Over the production years, the deposit reached the estimated amount of 10 – 12 million tons.



**Figure 1: Stratification of air-cooled blast-furnace slag at the Kladno deposit**

At the beginning of the 20th century, attempts began to be made to reuse the blast-furnace slag. A manual was published on July 5, 1914 in the Czech newspaper *Národní politika* (*National Politics*) in an article on the production of bricks based on blast-furnace slag. The technique and technology were based on an older German technology (F.W. Luermann, an article in *Stahl und Eisen*), which was described later in *Scientific American*, August 13, 1898, Vol. LXXIX, No. 7. The technology applied slaked lime on granulated blast-furnace slag, and this admixture was pressed into molds with dimensions -of standard clay bricks. According to the history of iron and steel production, lime-slag bricks ceased to be used in the early 1950s, when the Kladno city development began to be implemented through prefabricated houses using precast concrete panels.

This slag deposit is characterized by its homogeneity and constant chemical and mineral compositions (gehlenite, bassanite, merwinite, wolastonite) in the bottom part of the deposit due to the local materials used (iron ore, calcite and coke) until the 1950s. Only the separate upper part of the deposit is different in mineral composition (predominantly feldspars, quartz and partially also mullite). This relatively recent slag originated from imported iron ore; with the high content of ore impurities, the higher melting point changed the mineral composition.

The previous study<sup>1</sup> has shown that the addition of the milled slag changes the setting and hardening time of composites based on alkaliized clays. The exceptional qualities of composites prepared by alkalinization of clay-slag mixtures include resistance to high temperature and to temperature changes, and good mechanical properties, especially compressive strength.

This study presents the possibility to rehabilitate and reuse the blast-furnace slag not only as a riprap material but also as an active paste material activated through alkalinization. The idea corresponds to the original lime–slag combination, but the alkalinization was performed using an aqueous potassium silicate solution.

## Experimental part

### Materials and sample preparation

The blast-furnace slag is deposited in the Kladno (iron smelter Koněv) district in the Central Bohemian Region. The study focuses on the material from the bottom part of the deposit (marked by the arrow in Figure 1) extracted by the DESTRO limited company, Kladno. The analyses repeated every six months over a three-year period have proven the stable chemical and mineral compositions of the layer. The blast-furnace slag used in the experiments had been collected in textile filters during the processes of grinding. Therefore, the material does not need to be further treated by crushing or milling.

The chemical composition recalculated in oxides is presented in Table 1 (LOI – loss on ignition, temperature 1000°C, dwell 10 min). With regard to previous work<sup>1</sup>, it can be assumed that the high LOI value is due to the presence of carbonates, sulfates and hydrates. The particle-size distribution verifying the fineness of the slag is presented in Table 2. The granularity range is 0 – 180 µm ( $d_{50} = 33.32 \mu\text{m}$ ).

**Table 1: Chemical compositions of the blast-furnace slag (the main oxides in wt. %)**

Material/Oxides	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	LOI
Blast-furnace slag (2015)	17.78	6.84	37.22	3.72	1.64	0.72	3.67	23.24

**Table 2: The particle-size distribution of the slag used**

Particle size (µm)	5	10	20	45	90	140	180
% of total	8.84	17.05	31.14	63.89	90.83	98.59	99.85

## The samples preparation

The blast-furnace slag was mixed with an aqueous solution of potassium silicate (the molar ratio  $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}=1.77$ ) and water at laboratory temperature (25 °C) and current pressure (1020 hPa). The mixing ratio was as follows: 50 g of slag + 35 g of solution of potassium silicate + 15 g of water. The mixing method and the setting time are documented by video<sup>2</sup>.

## Methods

Non-destructive X-ray fluorescence (XRF) spectrometry (Spectro IQ, Kleve, Germany) was used. The target material was palladium and the target angle from the central ray was 90°. The focal point was a 1 mm x 1 mm square, and the maximum anode dissipation was 50 Watts with 10-cfm forced-air cooling. The tested samples were prepared by the pressed-pellet method: 4.0 g of ash (particle size: 15 – 20 µm) were mixed of 10 minutes with 0.9 g of a binding additive (HWC Hoechst wax, Germany). The pressing power was 80 kN.

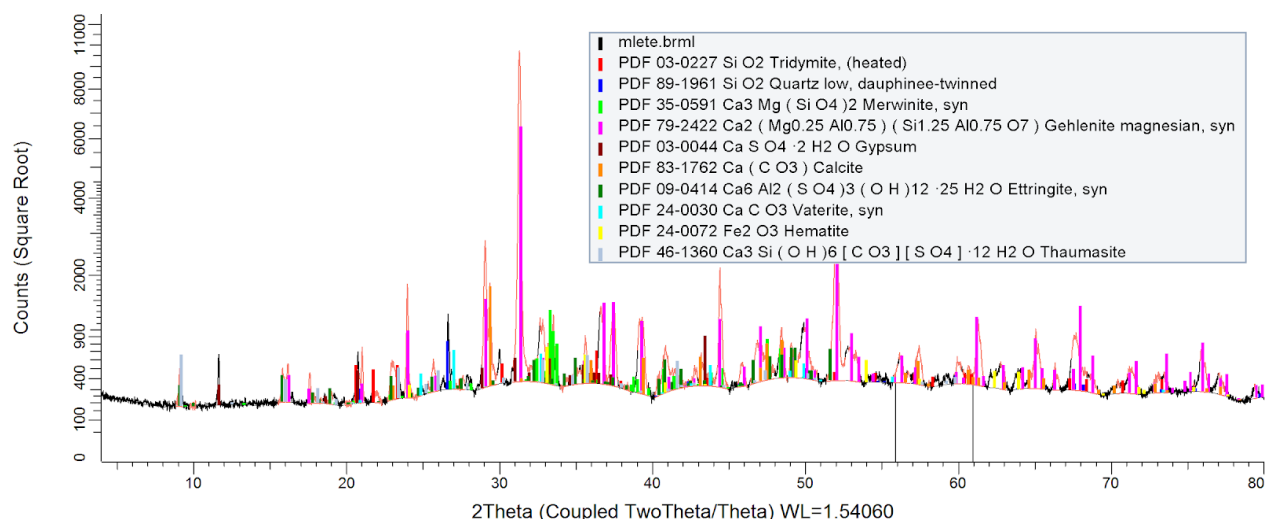
The roentgen diffraction (XRD) examination of the mineral phases was performed by Phillips Source Data, path 0.050°, angle range 3000 – 65000, using a Cu tube to identify the type of mineral composition. The step size was 0.017 [°2 Th.] and the counting time was 10 s. X-ray powder diffraction data were collected at room temperature with an X'Pert PRO  $\theta$ - $\theta$  powder diffractometer with a parafocusing Bragg-Brentano geometry using  $\text{CuK}_\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ,  $U = 40 \text{ kV}$ ,  $I = 30 \text{ mA}$ ). Data were scanned with an ultrafast detector (X'Celerator) over the angular range of 5 – 60° (2 $\theta$ ) with a step size of 0.0167° (2 $\theta$ ) and a counting time of 20.32 s step<sup>-1</sup>. Data evaluation and the identification of mineral phases were performed using the HighScore Plus software package.

The structure of the prepared samples was evaluated by means of attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) using a Protégé 460 E.S.P. infrared spectrometer (Thermo Nicolet Instruments, USA) equipped with an ATR device (GladiATR, PIKE Technologies, USA) with a diamond crystal. All the spectra were recorded in absorption mode at a resolution of 4 cm<sup>-1</sup> and 128 scans. Spectral decomposition (or deconvolution) was performed using the OMNIC 7 program with a Gaussian function. The starting calculation parameters for the curve fitting process, such as the number of component bands, band positions, width at half-maximum, relative intensities, and shape, were predetermined by the combined procedures of the secondary derivative method and Fourier self-deconvolution.

The laser granulometer CILAS 920 L was used for the definition of the particle-size distribution.

## Results and discussion

The XRD analyses of blast-furnace slag (Figure 2) have shown the majority of disordered gehlenite  $\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0.25}\text{Al}_{0.75})(\text{Si}_{1.25}\text{Al}_{0.75}\text{O}_7)$ . The minor phases are composed of calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), merwinite ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ), ettringite ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ ) and quartz ( $\text{SiO}_2$ ). There are also trace amounts of gypsum ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), vaterite ( $\text{CaCO}_3$ ), thaumasite ( $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), and tridymite ( $\text{SiO}_2$ ). These results have confirmed the assumption that high LOI value (Table 1) is due to the presence of carbonates, sulfates and hydrates.



**Figure 2: XRD pattern of the studied blast-furnace slag**

The melting processes in the blast furnace and especially the melting temperature of iron ore were decisive for the crystal phases crystallized in cooled blast-furnace slag. The added calcite and aluminum-silicate remains of the iron ore formed the main crystal phases of the slag.

The gehlenite (sorosilicate, melilite group) was formed during the slag air cooling, and the disordered structure reflected especially the content of impurities (Mg, Fe, etc.). The XRD analyses have identified gehlenite in disordered form, which differs from its ideal formula  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7)^3$ . The crystal lattice of gehlenite contains an aluminum ion joined by oxygen to the silicon, with the two participants being in four-fold coordination. The negative charge around the aluminum ion is currently equilibrated by calcium and an ion of aluminum in natural form. In the slag studied, the disordered gehlenite exhibits partial substitution of aluminum by magnesium – gehlenite magnesian.

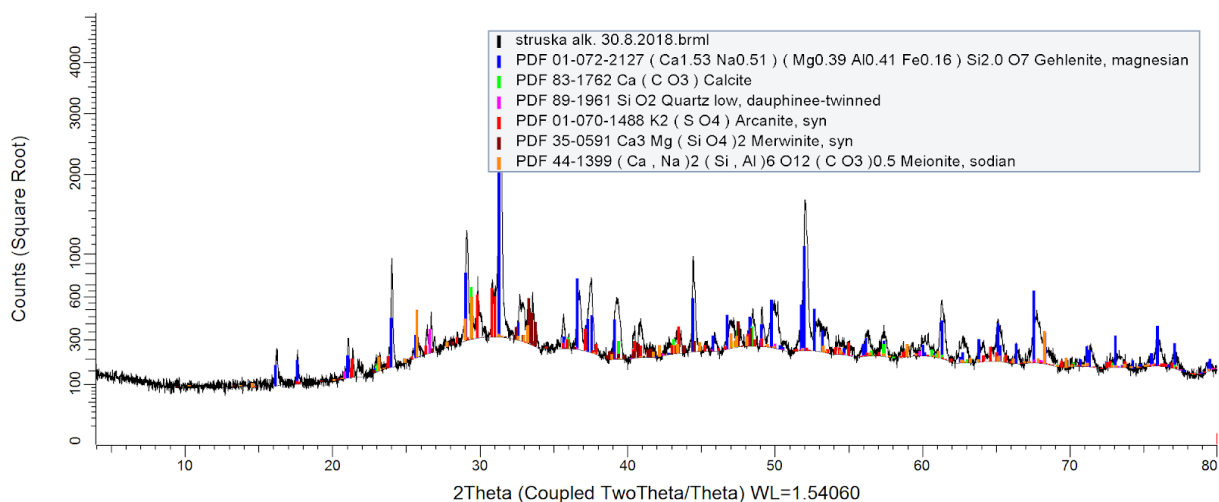
The dominant participant, disordered gehlenite, influences the quality of the final material when alkalinized. The other minor phases complement the gehlenite transformation – some of them change (ettringite, gypsum) while others form stable phases (vaterite to calcite, etc.) The final qualities (surface hardness, compressive strength, solubility, etc.) depend specifically on the transformation of the disordered gehlenite.

The XRD analysis of alkalinized slag (Figure 3) reflects the situation of the mass after alkalinization. It is evident that the alkalinization of the blast-furnace slag destabilizes its original crystallographic configuration and changes the distribution of the participants. The previously dominant disordered gehlenite has been transformed. Predominance is assumed by the newly formed type of sorosilicate – specific for the anion group. Aluminum ions are missing in the lattice and probably form part of an amorphous participant in the final mass. The XRD analysis has detected dominant crystals of  $(\text{Ca}_{1.53}\cdot\text{Na}_{0.51})(\text{Mg}_{0.39}\text{Al}_{0.41}\text{Fe}_{0.16})\cdot(\text{Si}_{2.0}\text{O}_7)$  type, which differs from disordered gehlenite detected in the raw material.

The XRD pattern has also identified such minor phases as arcanite ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), merwinite ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ ) and a trace amount of quartz ( $\text{SiO}_2$ ) and calcite ( $\text{Ca}(\text{CO})_3$ ). In contrast to the raw slag, the ettringite and gypsum are missing and sulfates have been identified in arcanite.

The XRD pattern of alkalinized blast-furnace slag also contains a part of amorphous structure hypothetically formed through the dissolved disordered gehlenite, but this amount does not form genuine geopolymer, even though there is a halo (20 – 30 2Theta) signaling a certain amount of amorphous phases – hypothetically formed by Si-O-Al chained structures.

The finding of the reconstruction the disordered gehlenite and mass stabilization in new sorosilicate form confirms the fact that alkalization cannot lead to the formation of geopolymer even if the aluminum ions are in four-fold coordination. In addition, geopolymer structures based on feldspars (albite, anorthite or orthoclase) are impossible to form despite the fact that all aluminum ions are in the position of four-fold coordination.



**Figure 3: XRD pattern of the alkalinized blast-furnace slag**

The alkalization by an aqueous potassium silicate solution in fact dissolves the disordered gehlenite and acts like slaked lime earlier. Gehlenite is one sorosilicates, minerals of the melilite group. Its generalized formula is  $(Ca, Na_2)(Mg, Fe, Al)(Si, Al)_2O_7$ .

The combined structure of the melilite lattice, where the reciprocal substitution of silicon and aluminum is obvious, offers enormous variability. The four-fold coordination of the two participants involved in the substitution changes the ratio of aluminum and silica, e.g. ( $Al = 0$  or  $Si = Al$ ) in the anion group, thus also altering the cation group. The transformation processes during alkalization occur very quickly, which confirms the disordered gehlenite structure in the raw material.

The reaction of the powdered slag and alkali aqueous solution results in extremely fast solidification, and the final product is hard and insoluble (a video is available on YouTube)<sup>2</sup>. The dominant specific form of gehlenite is complemented by amorphous Si-O-Al structures. This phenomenon of the shortened time of hardening was already mentioned in the previous paper<sup>1</sup>.

To confirm the results obtained by XRD, the following studies by FTIR have been performed (Figure 4). The bands at  $950 - 1250\text{ cm}^{-1}$  and  $420 - 500\text{ cm}^{-1}$  are the most intense and they are assigned to an asymmetric stretching vibration of Si-O-Si and Si-O-Al. The spectra also contain bands of other entities, such as carbonates (proved by bands at  $1420$  and  $875\text{ cm}^{-1}$ ), quartz ( $\sim 790\text{ cm}^{-1}$ ), and sulfates (bands at  $\sim 1110, 685, 620\text{ cm}^{-1}$ ). The weak band at  $\sim 520\text{ cm}^{-1}$  can be assigned to hematite<sup>4</sup>. Water absorption bands appear in the region of  $1600-1700\text{ cm}^{-1}$  (i.e.  $1640$  and  $1680\text{ cm}^{-1}$ ).

The substitution of aluminium atoms in tetrahedral coordination influences a shift of the most intense band to lower wavenumbers, in relation to the position characteristic of pure silica spectra<sup>5</sup>. The shape of the described spectra is typical of glassy aluminosilicates belonging to the groups of gehlenites and melilites<sup>6</sup>.



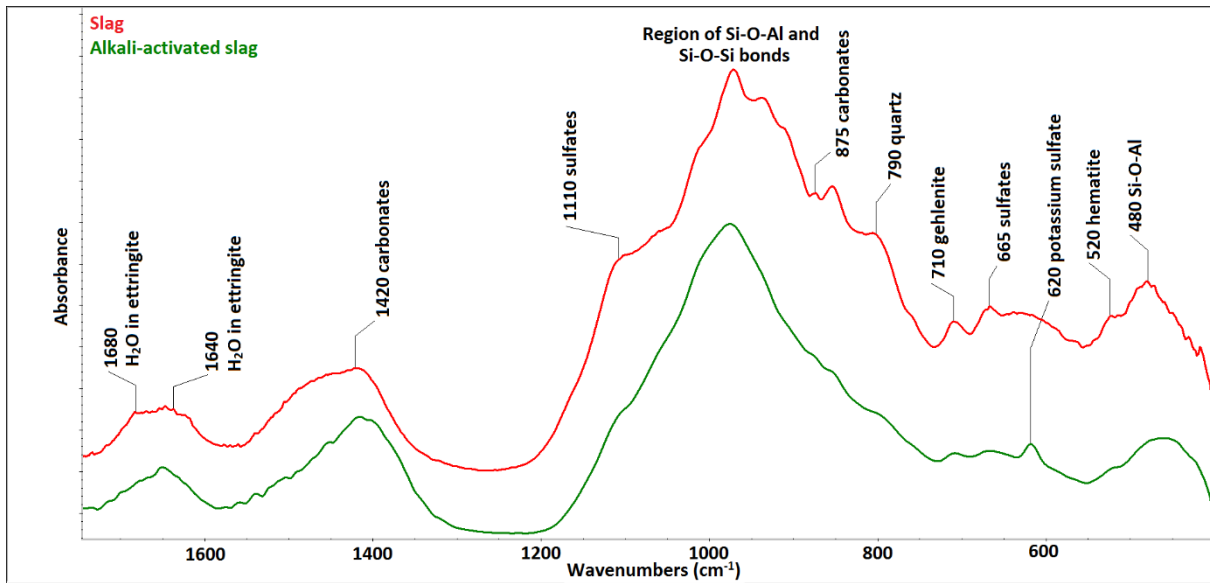


Figure 4: A comparison of the FTIR spectra of the slag and its alkali-activated form

The individual bands of the spectral region of 750–1250  $\text{cm}^{-1}$  have been revealed by deconvolution procedures (Figures 5 and 6). The deconvolution procedure of the original slag (Figure 5) has proven the existence of gehlenite, merwinite, quartz and calcium sulfate. The presence of ettringite can be confirmed by the very strong antisymmetric stretching frequency of the sulfate ion ( $\nu_3 \text{SO}_4$ ) centered towards 1115  $\text{cm}^{-1}$  and by the Al-O-H bending band at 855  $\text{cm}^{-1}$ . The bands at 1640  $\text{cm}^{-1}$  and 1680  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 4) indicate water content in crystallized ettringite<sup>7</sup>. The spectral deconvolution of the alkali-activated slag spectra confirms the presence of gehlenite and quartz. Further, it has revealed potassium sulfate at 1120  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 6), which can also be proven by the single band<sup>4</sup> at 620  $\text{cm}^{-1}$ , apparent in Figure 4.

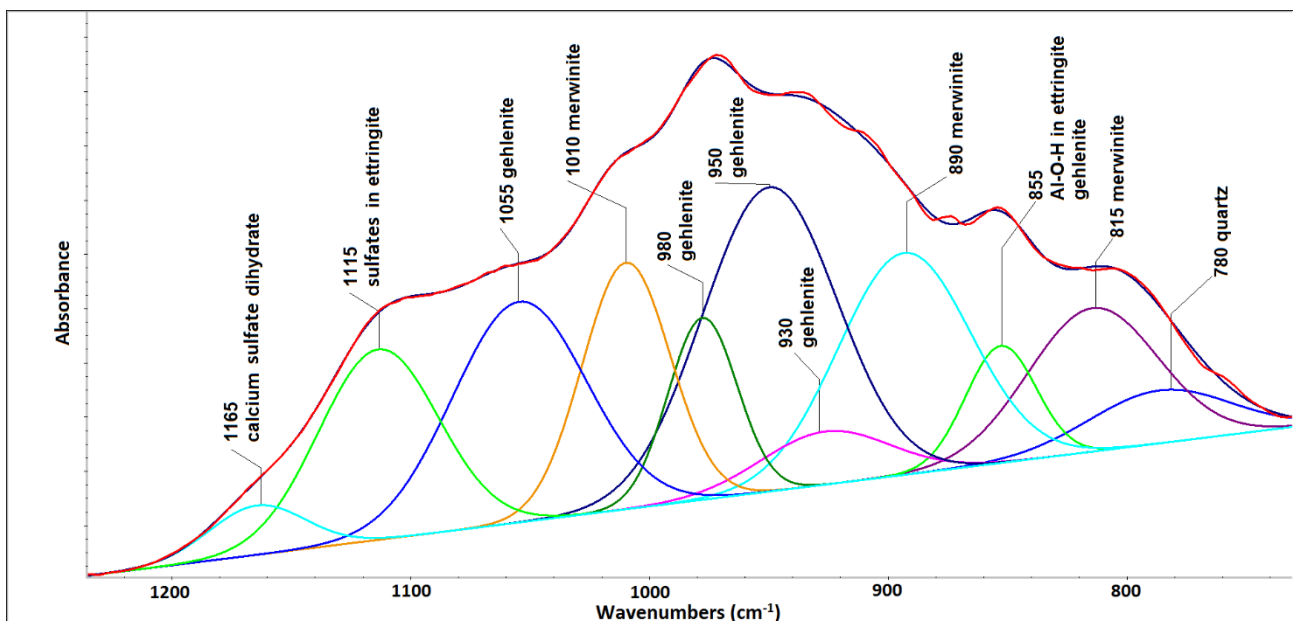
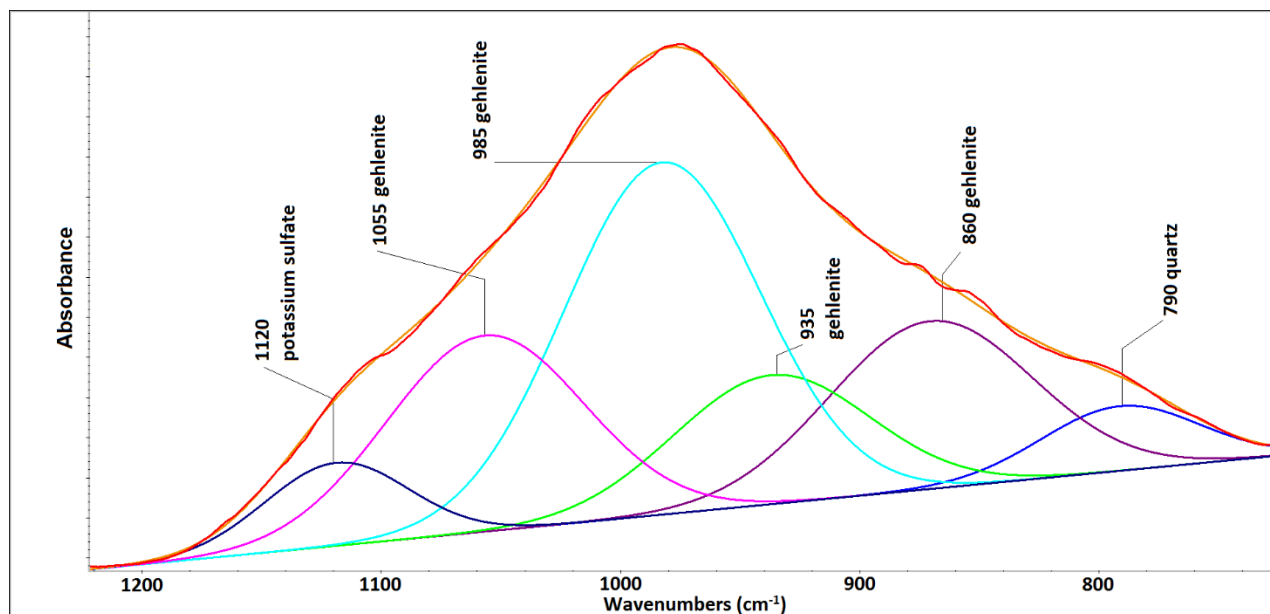


Figure 5: Spectral deconvolution of the original slag sample



**Figure 6: Spectral deconvolution of alkali-activated slag**

Gehlenite embodies two tetrahedral sites: the T1-site, which is exclusively occupied by Al, and the T2-site, with (Al, Si)-disorder. Several investigations<sup>8-10</sup> have modelled T2-sites as fully disordered with 0.5 Al and 0.5 Si. The degree of Al/Si order affects structural properties of gehlenite<sup>11</sup>, which is evident in the band shifts. Ordered gehlenite has the highest frequency mode at  $\sim 985 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 6), which corresponds to Si-O2 versus Si-O3 vibration<sup>12</sup>. As proven by Lachowsky and Glasser<sup>10</sup>, most natural gehlenites are probably ordered, while gehlenites synthesized or annealed at high temperature (ca 1300 °C) may have considerable pair disorder, which is the case of blast-furnace slag.

The presence of tetra-coordination in source materials and the presence of Si-O-Al chain structure in the resulting solid identified by FTIR analyses often lead to the incorrect conclusion that structural changes in alkalinized materials create geopolymers<sup>13,14</sup>. Alkalinization does not mean geopolymerization in all cases. If the material contains aluminum ion in four-fold coordination but as a part of perfect crystal structures, e.g. gehlenite or feldspars, it is impossible to create geopolymer – fully amorphous solid matter.

The transformation of the disordered gehlenite structure after alkalization leads to the formation of a new type of sorosilicate. The disordered gehlenite has been dissolved, but the limited chained amorphous structures are not governed by the rule: Genuine geopolymer has to assume the whole volume of the mass. Shorter or longer Al-O-Si chains are only admixed with dominant crystals of transformed sorosilicate complemented by sulfates, calcite and quartz.

The alkalization of blast-furnace slag results in solid and insoluble materials by very rapid solidification. Although the solidification rate appears to impede its use, this material can be used in cases where fast setting is required, e.g. as chemical anchor or as inorganic material for 3D printer based on fast solidification process. However, further research is needed before practical use.

## Conclusion

A specific form of disordered gehlenite in Kladno blast-furnace slag reacts with alkalis, creating new phases. An aqueous alkali silicate solution transforms disordered gehlenite and the final stabilized mass formed by crystal phases with dominant sorosilicate (a specific type of gehlenite), where the aluminum ion in anion group is missing. The resulting stable and insoluble matter is complemented by calcite, potassium sulfates and quartz. The shares of alumino-silicates that do not form crystal phases form amorphous chained structures. The aluminum ions in gehlenite, like in all feldspatoids, are characterized by four-fold-coordinated aluminum ion. They are in the same position as silicon and both of them are

reciprocally substitutable. Nevertheless, the difference is in valence when an aluminum ion surrounded by four oxygens must be equilibrated by ions in the cation group. The alkalization of disordered gehlenite transforms the structure, resulting in the formation of a new sorosilicate type. The amorphous chain structures complement the transformation, but the final product, albeit hard and insoluble, cannot be called geopolymer.

The alkalization process of the blast-furnace slag and the fast reaction of solidification provide new ideas about the reuse of twelve million tons of this industrial waste.

## Acknowledgments

This work was carried out thanks to the support of the long-term project for the conceptual development of the research organization No. 67985891 and The Strategy AV21 activity, The Czech Academy of Sciences, The research program VP05 New materials based on metals, ceramics and composites.

## References

- [1] Perná I., Hanzlíček T.: J. Cleaner Prod. 112, 1150 (2016).
- [2] Hanzlíček T., Lučaník A.: Rapid solidification. (2018). Available from: <https://www.youtube.com/watch?v=XW9RiwIMZiU&feature=youtu.be>
- [3] Louisnathan S. J.: Can. Mineral. 10, 822 (1969).
- [4] Socrates G.: *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons., 2004.
- [5] Mozgawa W., Deja J.: J. Mol. Struct. 924–926, 434 (2009).
- [6] De Benedetto G.E., Laviano R., Sabbatini L., Zambonin P.G.: J. Cult. Heritage 3,177 (2002).
- [7] Fernández Carrasco L., Torrens Martín D., Morales L. M., Martínez Ramírez S.: *Infrared spectroscopy in the analysis of building and construction materials*, p. 357-372. InTech, 2012.
- [8] Dódyony I., Buseck P.R.: Phys. Chem. Miner. 28, 428 (2001).
- [9] Winkler B., Pickard C., Milman V.: Chem. Phys. Lett. 362, 266 (2002).
- [10] Lachowski E.E., Glasser F.P.: Mineral. Mag. 39, 412 (1973).
- [11] Florian P., Veron E., Green T.F.G., Yates J.R., Massiot D.: Chem. Mater. 24, 4068 (2012).
- [12] Dowty E.: Phys. Chem. Miner. 14, 122 (1987).
- [13] Davidovits J.: About geopolymerization. (2006). Available from: <https://www.geopolymer.org/science/about-geopolymerization/>
- [14] ChemPoint: Geopolymerization mechanism. (2011). Available from: <https://www.youtube.com/watch?v= BX8E0IEkVI>,

## Studium kladenské vysokopecní strusky: Historie, charakterizace a možné použití

Ivana PERNÁ<sup>a</sup>, Monika ŠUPOVÁ<sup>a</sup>, Tomáš HANZLÍČEK<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Ústav struktury a mechaniky hornin, v.v.i., V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8

<sup>b</sup> Scientific and Engineering Park, U panelárny 136, 273 43 Buštěhrad

e-mail: perna@irsm.cas.cz

### Souhrn

Hlavním cílem této práce je využití vysokopecní strusky skládkované v Kladně (z výroby železa v huti Koněv) a identifikace změn ve složení, k nimž dochází při zpracování. Původní technologie z počátků 20. století navrhovala využití strusky za použití hašeného vápna. Tato idea byla modifikována použitím vodného roztoku alkalického křemičitanu. Při alkalizaci dochází k velmi rychlému tuhnutí a významným změnám mineralogického složení. Byly zjištěny nově vznikající krystalické fáze i přítomnost určitého podílu amorfni hmoty. V práci je popsána alkalizace vysokopecní strusky a změny ve složení krystalických fází v surovém a alkalizovaném materiálu za vzniku nových typů sorosilikátů v pevné hmotě.

**Klíčová slova:** Vysokopecní struska, alkalizace, infračervená analýza

# Separace thallia a kadmia z odpadních vod redukčně-sorpčním postupem v dynamickém uspořádání

Ladislav KUDRLIČKA

Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s., Revoluční 1521/84, 400 01 Ústí n/L,  
e-mail: ladislav.kudrlicka@unicre.cz

## Souhrn

Tento příspěvek představuje způsob dekontaminace odpadních vod s obsahem toxických těžkých kovů, majoritně thallia a kadmia. Pro separaci byl navržen redukčně-sorpční postup vedený v dynamickém uspořádání. V první části separačního procesu probíhá odstranění iontů thallia a kadmia z vod redukcí zinkem na základě obecných oxidačně-redukčních vlastností kovů. Redukční pochod je provázen vylučováním polymetalické směsi thallia a kadmia a současným rozpouštěním zinku do roztoku. V druhé části separačního procesu probíhá imobilizace iontů zinku iontově-výměnnou dynamickou adsorpcí.

K redukci těžkých kovů byl používán zinek ve formě granulí, jako sorbent pro imobilizaci iontů zinku byl používán tříděný zrnitý lignit. Při laboratorním výzkumu byly odpadní vody nejprve modelovány roztoky solí thallia a kadmia, poté byl výzkum prováděn se vzorky reálných odpadních vod. Práce sumarizuje výsledky laboratorního výzkumu a jejich ověření na pilotní separační jednotce umístěné in situ v reálném provozním prostředí. Při redukci bylo dosaženo účinnosti vyšší než 99 %. Obdobných hodnot bylo dosaženo při imobilizaci iontů zinku.

**Klíčová slova:** thallium, kadmium, redukce, zinek, sorpce.

## Úvod

Thallium provází olovo, zinek a měď v jejich sulfidických rudách a jeho přímým zdrojem jsou úlety z pražení těchto sulfidických rud<sup>1,2</sup>.

V předmětné práci bylo popsáno řešení způsobu dekontaminace odpadních vod (dále OV), vznikajících při loužení úletů z výroby olova tavením recyklovaných sekundárních olověných surovin. Použité OV lze charakterizovat jako mírně alkalický sírano-chloridový systém s vysokým obsahem rozpuštěných anorganických solí a s dominantním obsahem toxických těžkých kovů (dále TK), kadmia a thallia. Chemické složení OV bylo proměnlivé a významně kolísalo v závislosti na průběhu technologického procesu při provozu. Pro separaci TK z OV byl hledán jednoduchý postup nevyžadující přesné nastavování podmínek vylučování, použití speciálních činidel či technik<sup>3</sup>. Navržený redukčně-sorpční separační postup probíhal ve dvou, na sebe plynule navazujících, fázích.

V první fázi separačního postupu dochází k vyredukování iontů TK z roztoků v metalické formě za současného uvolňování iontů redukujícího kovu do roztoku<sup>4,5,6</sup>. Redukční pochod probíhá na základě obecných oxidačně-redukčních vlastností kovů (vylučování kovu kovem na základě jejich postavení v elektrochemické řadě napětí kovů<sup>7</sup>). Vlastní redukční pochod probíhal podle následujících rovnic:



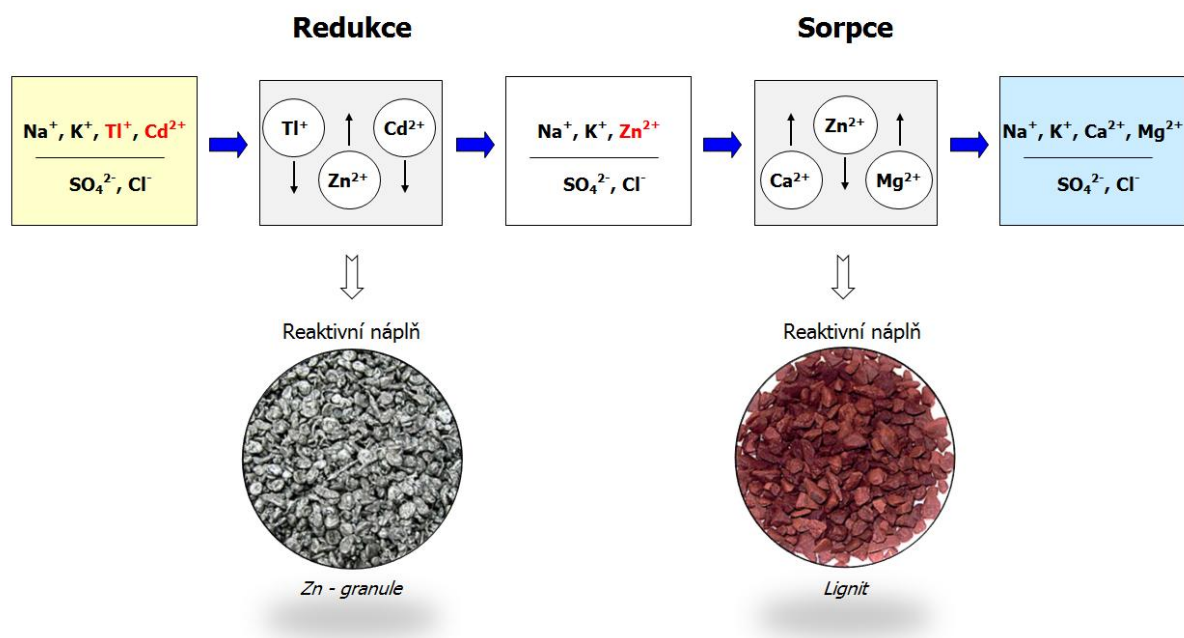
Pochod byl veden v dynamickém, průtočném uspořádání a probíhal v intersticiálním objemu reaktivní náplně redukčních reaktorů na povrchu zrn kovového zinku<sup>8</sup>. Vyredukované kovy, vzhledem k velikosti částic, dále částečně reagují s rozpuštěnými anorganickými solemi v OV a vytvářejí polymetalické směsi, zahrnující pestré spektrum chemických sloučenin.

V druhé fázi separačního postupu dochází k imobilizaci iontů zinku z OV, vznikajících při redukčním pochodu, iontově-výměnnou sorpcí na lignitu. Při iontově-výměnné sorpci probíhá v OV náhrada iontů zinku za netoxické ionty vápníku a hořčíku z matrice přírodního sorbentu – lignitu podle následujícího reakčního schématu:



kde X = »anion« solí huminových kyselin – reaktivní část přírodního sorbentu, lignitu<sup>9</sup>.

Iontově-výměnný sorpční pochod probíhal v dynamickém uspořádání, v reaktivní náplni průtočného adsorbéru. Použitý přírodní sorbent, lignit, byl aplikován v zrnité podobě s velikostí zrn cca 10 – 20 mm. Schematicky byl navržený redukčně-sorpční separační postup znázorněn na obrázku 1.



Obrázek 1: Schéma separačního postupu

V průběhu separačního procesu dochází při dekontaminaci OV ke vzniku v zásadě dvou pevných odpadů, polymetalické směsi, vznikající v první fázi procesu, a nasyceného sorbentu, lignitu, vznikajícího v druhé fázi separačního procesu.

## Experimentální část

### Materiály

Pro redukci iontů těžkých kovů z OV a modelových roztoků byl jako redukující kov pro reaktivní náplně kolon a redukčních reaktorů používán:

- zinek (p. a.) ve formě granulí o zrnitosti 2 – 5 mm a 5 – 10 mm,
- zinek (99,99 %) ve formě granulí 5 – 15 mm a matic 16 x 10 mm (průměr x výška) a
- odpadní zinek (cca 90 %) ve formě nepravidelných tělísek o velikosti cca 5 – 10 mm.

Pro imobilizaci iontů zinku z OV byl jako reaktivní náplň kolon a průtočných adsorbérů používán přírodní sorbent, tříděný lignit z dolu Baňa Čáry o zrnitostech 5 – 10 mm (měrný povrch 2,31 m<sup>2</sup>/g) a 10 – 20 mm (měrný povrch 1,95 m<sup>2</sup>/g), se sypanou hmotností cca 0,6 kg/dm<sup>3</sup>, obsahem sušiny cca 75 % a reakcí pH vodného výluhu 7 – 8.

Pro adsorpci thallia z modelových roztoků OV při laboratorním výzkumu bylo jako sorbent použito granulované aktivní uhlí K 814 se zrnitostí 1,5 – 2,5 mm, měrným povrchem 1050 m<sup>2</sup>/g, objemovou hmotností 0,5 kg/dm<sup>3</sup> a obsahem vody 5 %.

Pro laboratorní experimenty byly reálné OV s obsahem thallia a kadmia simulovány modelovými roztoky připravenými rozpuštěním příslušného množství Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (p. a.) a CdSO<sub>4</sub> (p. a.) v destilované

vodě. Obsah rozpuštěných anorganických solí v modelových roztocích byl simulován rozpuštěním příslušného množství bezvodého  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (p. a.) v modelovém roztoku.

Pro čtvrtprovozní a modelové experimenty byly používány vzorky reálných OV o objemu cca 1000 l, jejichž chemické složení, měrná vodivost a pH jsou uvedeny v tabulce 1.

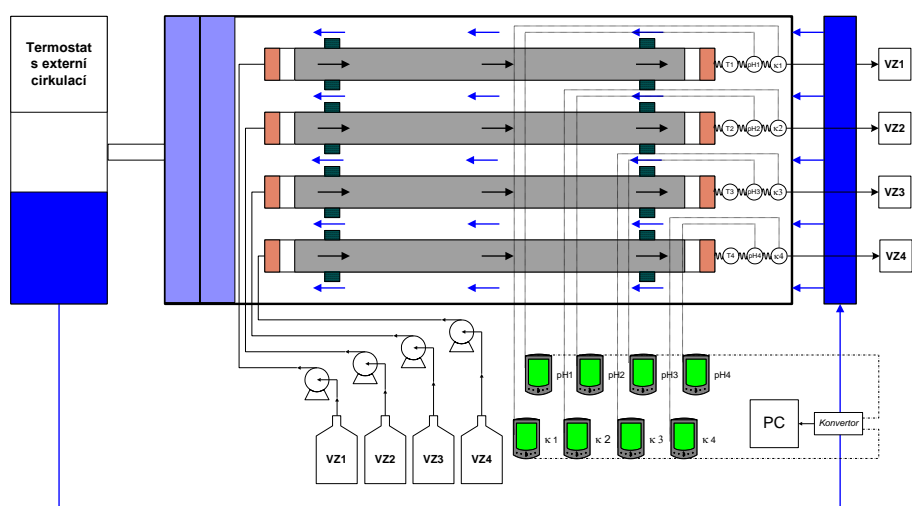
**Tabulka 1: Chemické složení, měrná vodivost a pH použitých vzorků reálných OV**

Vzorek	Obsah TK				Rozpuštěné anorganické soli					$\kappa$ [mS/cm]	pH
	Tl	Cd	Pb	Zn	Na	K	Ca	sírany	chloridy		
	[mg/l]				[g/l]						
V1	23	60	0,8	4,5	8,9	5,6	1,8	2,1	17,6	120	8,2
V2	2,7	2,5	1,0	0,1	0,7	0,4	0,2	0,5	1,6	75	7,6
V3	67	78	<1	2,5	31	8,5	0,75	12,5	26,7	140	8,5

Reálné OV, používané v průběhu poloprovozních testů, byly odebírány přímo z provozních aparátů a vykazovaly značné kolísání chemického složení, měrné vodivosti a hodnoty pH. Koncentrace hlavních kontaminantů kolísaly v rozmezí 100 – 160 mg/l pro thallium a v rozmezí 120 – 900 mg/l pro kadmium. Obsah rozpuštěných anorganických solí v OV se pohyboval v rozmezí 160 – 220 g/l, hodnoty měrné vodivosti v rozmezí cca 120 – 160 mS/cm a hodnoty pH v rozmezí 7 – 10.

## Metodiky

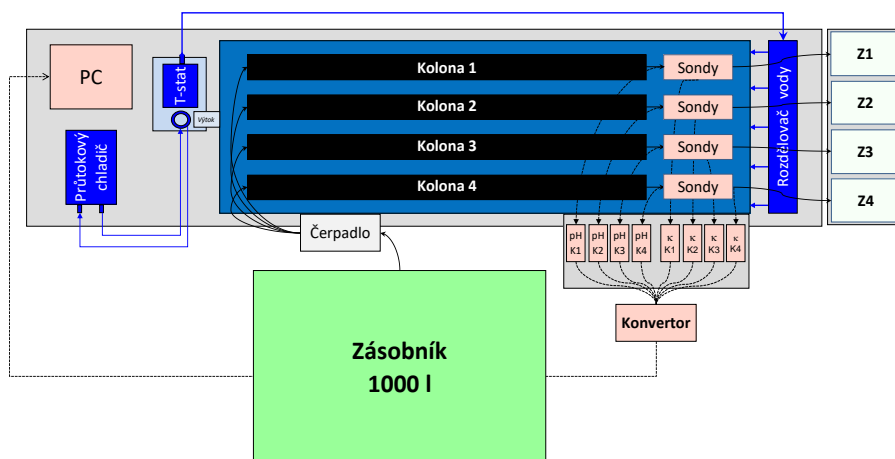
Pro výzkum redukčního pochodu, probíhajícího podle rovnic (1) a (2), v laboratorním měřítku byla sestavena 4pozicová kolonová aparatura umožňující simulovat funkci průtočného redukčního reaktoru v izotermním uspořádání. Funkční schéma uspořádání aparatury je znázorněno na obrázku 2.



**Obrázek 2: Schéma uspořádání laboratorní kolonové aparatury**

Aparatura byla tvořena čtyřmi samostatnými měřicími okruhy s horizontálně orientovanými kolonami umístěnými v bazénu s vodní náplní, jejíž teplota byla upravována termostaticky. Kolony byly skleněné s vnitřním průřezem cca 28 mm s celkovou délkou reaktivní náplně cca 350 mm, již bylo možno členit na dílčí úseky s vlastními odběrovými místy. Každý měřicí okruh umožňoval samostatné sledování, archivaci a export hodnot zvolených veličin (pH,  $\kappa$ , teplota). Pohled na aparaturu v průběhu experimentu ukazuje obrázek 4\_A. Při experimentech byly OV simulovány modelovými roztoky solí  $\text{Tl}^I$  a  $\text{Cd}^{II}$ .

Objemové průtoky modelových roztoků náplní kolon byly na požadovaných hodnotách udržovány vícekanálovým peristaltickým čerpadlem. Jako srovnávací kritérium pro ukončení experimentů byla zvolena doba, při níž dojde k 10% průniku kontaminantů náplní kolon ( $\tau_{10\%}$ ). Použitými reaktivními náplněmi kolon při laboratorním výzkumu byly zinek (p. a.) a odpadní zinek se zrnitostmi 2 – 5 mm. Jako srovnávací technika k redukci thallia z OV zinkem byla použita jeho sorpce na aktivním uhlí. Pro výzkum navrženého redukčně-sorpčního postupu v čtvrtprovozním měřítku byla sestavena 4pozicová kolonová aparatura, jejíž funkční schéma je znázorněno na obrázku 3.



Obrázek 3: Funkční schéma čtvrtprovozní kolonové aparatury

V aparatuře byl paralelně sledován jak průběh redukčního pochodu probíhající podle rovnic (1, 2), tak i následné sorpce vytěsňených iontů zinku na lignitu probíhající podle rovnic (3, 4). Vlastní 4pozicová kolonová aparatura byla tvořena čtyřmi samostatnými měřicími okruhy s horizontálně orientovanými kolonami z plexiskla s vnitřním průměrem 100 mm, celkovou délkou 1600 mm a s možností členění použité reaktivní náplně na segmenty – úseky s vlastními odběrovými místy.

Průběh redukčního pochodu byl v aparatuře zabezpečen zařazením „redukčního“ segmentu náplně kolony o délce 100 mm, průběh sorpčního pochodu zařazením „sorpčního“ segmentu náplně kolony o délce 1000 mm. Kolony byly uloženy v polypropylenovém bazénu s vodní náplní, jejíž teplota byla udržována na konstantní hodnotě pomocí temperovacího vodního okruhu s oběhovým termostatem a ponorným chladičem. Každý měřicí okruh umožňoval samostatné sledování, registraci, zobrazování trendů, archivaci a export hodnot zvolených veličin (pH, κ, teplota). Pohled na aparaturu v průběhu experimentů ukazuje obrázek 4\_B.



A



B

Obrázek 4: Pohled na laboratorní (A) a čtvrtprovozní (B) aparaturu v průběhu experimentů



Při čtvrtprovozních experimentech byly používány vzorky V1, V2 a V3 reálných OV o objemu cca 1000 l s obsahem thallia a kadmia a vysokým obsahem rozpuštěných anorganických solí. Objemové průtoky OV kolonami byly na požadovaných hodnotách udržovány vícekanálovým peristaltickým čerpadlem. Jako srovnávací kritérium byla zvolena doba, při níž dojde k 10% průniku kontaminantů náplní kolon ( $\tau_{10\%}$ ). Jako reaktivní náplně kolon byly při experimentech používány granulovaný zinek (p. a.) se zrnitostí 5 – 10 mm a tříděný lignit se zrnitostí cca 5 – 10 mm.

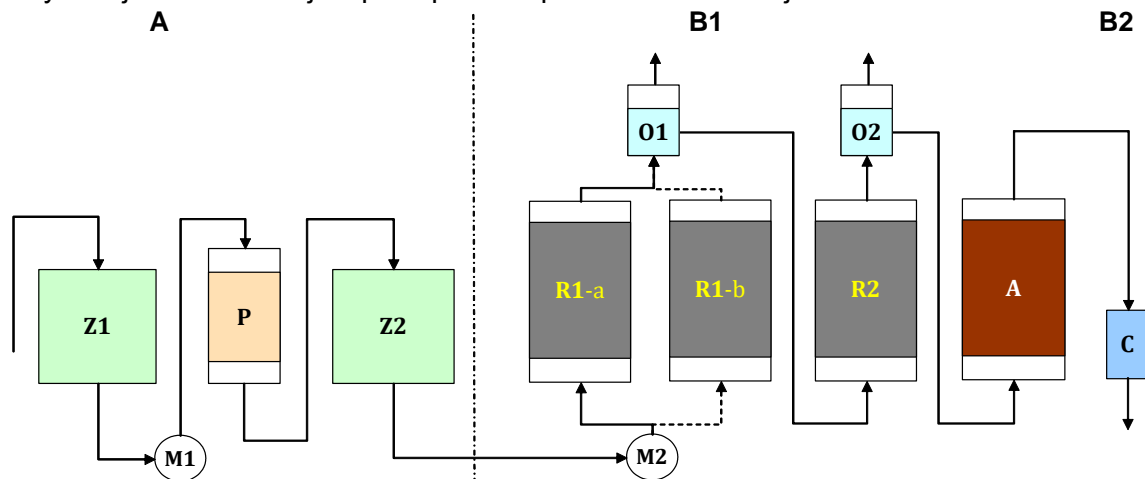
Součástí čtvrtprovozního výzkumu bylo též modelování různých podmínek uspořádání redukčního pochodu. Pozornost byla zaměřena zejména na sledování hydrodynamických podmínek redukčního pochodu, materiálový výzkum a testování různých forem reaktivních náplní redukčního reaktoru – zinku (čistota 99,99 %) ve formě granulí a matic a odpadního zinku (čistota cca 90 %) ve formě nepravidelných tělísek. Modelování probíhalo v aparatuře zobrazené na obrázku 5.



Obrázek 5: Aparatura pro modelování redukčního pochodu

Vlastní aparatura byla tvořena dvěma vertikálně orientovanými kolonami z plexiskla s vnitřním průměrem 80 mm a celkovou délkou cca 500 mm, které byly vybaveny odbočkami pro možnost segmentace reaktivní náplně (úseky s vlastními odběrovými místy o délce cca 80 mm). Umožňovala paralelní provádění dvou experimentů s různým provozním uspořádáním a též vizuální sledování průběhu redukčního pochodu (primární vylučování krystalického thallia a kadmia, postupnou tvorbu jejich polymetalické směsi a eventuálních dalších dějů, např. tvorbu bublin).

Poloprovozní ověření laboratorního a čtvrtprovozního výzkumu separace thallia a kadmia z OV probíhalo ve dvou poloprovozních aparaturách, separačních jednotkách umístěných *in situ* v reálném provozním prostředí. Koncepte poloprovozních aparatur vycházela z poznatků získaných při čtvrtprovozním a modelovém výzkumu, aparatury zahrnovaly shodné typy aparátů a lišily se zpracovávaným objemem OV. Jejich principiální uspořádání znázorňuje obrázek 6.



Obrázek 6: Schéma separační jednotky

Aparatury se skládaly ze dvou částí, přípravné (A) a technologické (B). Přípravná část, která se skládala ze zásobníku surové OV (Z1), zásobníku filtrované OV (Z2), pískového filtru (P) a čerpadla (M1), sloužila k vytvoření provozní zásoby OV zbavené mechanických nečistot. Technologická část (B) zahrnovala úsek reakční (B1) uspořádaný ve dvou stupních, a úsek adsorpční (B2) a zajišťovala kontinuální průběh procesu redukčně-sorpční separace TK z OV. Dávkování OV do separační jednotky bylo zajišťováno peristaltickým čerpadlem (M2). První stupeň reakčního úseku se skládal ze dvou střídavě pracujících redukčních reaktorů (R1-a, R1-b). Druhý reakční stupeň (R2) zajišťoval doběh redukčního pochodu. Za každým redukčním reaktorem byla umístěna odplyňovací nádoba (O1 a O2), pro odvod eventuálních plynných zplodin reakčního procesu. Imobilizace iontů zinku, vyloučených při redukčním pochodu, probíhala v průtočném adsorbéru (A) na lignitu. Na výstupu separační jednotky byla umístěna cela (C) sloužící pro měření hodnot sledovaných veličin a pro odběr vzorků. Při vlastním provozu separační jednotky byl vždy jeden redukční reaktor v chodu, druhý sloužil jako 100% rezerva. Délka pracovní periody reaktoru byla proměnlivá v závislosti na stupni zaplnění intersticiálního objemu reakční náplně polymetalickou směsí a trvala 2 – 5 dnů.

Po ukončení pracovní periody reaktoru, která byla vyhodnocována jako nárůst tlaku na vstupu do reaktoru, byl průtok OV přepnut na reaktor záložní a po ukončení pracovní periody obou reaktorů byla provedena separace polymetalické směsi a regenerace reaktivní náplně obou reaktorů. Tento pracovní cyklus redukčních reaktorů trval 1 týden. Vlastní regenerace reaktivních náplní spočívala v aktivaci povrchu granulí zinku jejich vzájemným otěrem pod vodou, oddělení suspenze polymetalické směsi a promytí granulí zinku vodou. Polymetalická směs byla ze suspenze a promývacích vod separována vakuovou filtrací a reaktivní náplň, granule zinku, se zregenerovaným povrchem byla vložena do redukčních reaktorů k dalšímu pracovnímu cyklu. Pro redukční reaktory byl jako reaktivní náplň používán zinek (čistota 99,99 %) ve formě granulí 5 – 15 mm. Pro adsorbéry byl jako reaktivní náplň používán tříděný lignit s velikostí zrn 10 – 20 mm.

Obsah těžkých kovů ve vzorcích odpadních vod byl stanovován metodou ICP-OES na spektrometru ICP OPTIMA 3000. Chemické složení polymetalických směsí bylo stanovováno metodou XRF rentgenovým spektrometrem Philips PW 1404 (vyhodnocení bylo prováděno analytickým programem UniQuant) a obsah krystalických fází byl určován metodou XRD rentgenovým difraktometrem Philips MPD 1880. Měrný povrch použitých frakcí lignitu byl stanoven na přístroji ASAP 2020 metodou BET.

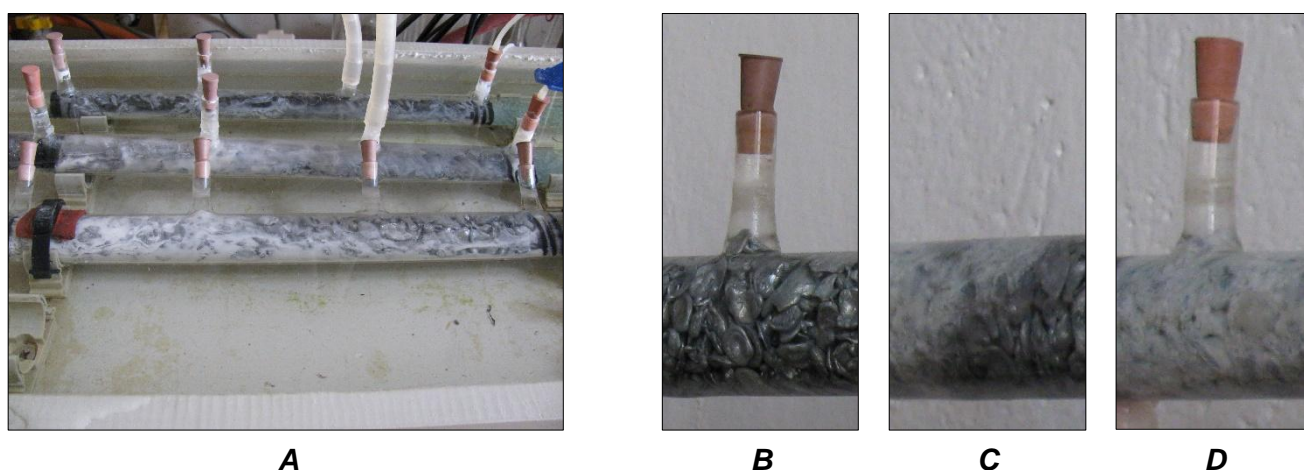
## Výsledky a diskuse

Hlavním cílem laboratorního výzkumu bylo primární ověření proveditelnosti redukčního pochodu, probíhajícího podle rovnic (1) a (2), v dynamickém uspořádání. Výzkum byl prováděn v aparatuře znázorněné na obrázku 2 a 4A. Objemový průtok modelových roztoků náplní kolon byl udržován peristaltickým čerpadlem na hodnotě cca 0,5 ml/min, které odpovídala hustota objemového toku (rychlost příčného posunu kolonou) cca 1 m/d a doba zdržení v reaktivní náplni cca 4 hodiny. Přehled stěžejních parametrů a výsledků vybraných laboratorních experimentů byl soustředěn do tabulky 2.

**Tabulka 2: Přehled stěžejních parametrů a výsledků vybraných laboratorních experimentů**

Experiment	ρ			Q	Reaktivní náplň	Zrnitost	Teplota	t	τ <sub>10%</sub>
	Tl	Cd	Na						
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]						
1	20	---	---	0,5	Zinek, p. a.	2 - 5	25	199	ne
2	20	---	---	0,5	Aktivní uhlí	2 - 5	25	41	5
3	20	---	8000	0,5	Zinek, p. a.	2 - 5	25	180	ne
4	50	---	8000	0,5	Zinek odpadní	2 - 5	25	127	ne
5	---	55	8000	0,5	Zinek odpadní	2 - 5	25	44	ne

V průběhu laboratorních experimentů 1, 3, 4, 5 nepřestoupila hodnota koncentrace sledovaných kontaminantů thallia a kadmia na výstupu kolon hodnotu 0,1 mg/l (detekční limit použité analytické metody ICP-OES), což představovalo úroveň separace vyšší než 99 %. Ze srovnání techniky separace iontů thallia z modelových vod redukcí zinkem a techniky jeho adsorpce na zrnitém aktivním uhlí (experimenty 1 a 2) vyplynulo jako jednoznačně vhodnější použití redukční techniky. V experimentech 3 až 5 byla testována redukce iontů thallia a kadmia zinkem z modelových roztoků, jejichž chemické složení bylo přibližováno složení reálných OV přídatkem sodných solí. Vliv přídatku sodných solí na průběh redukce nebyl prokázán. Pokusy 1, 3, 4, 5 byly ukončeny z důvodu zaplnění intersticiálního objemu reaktivní náplně pevnými produkty redukce (thallia a kadmia a jejich sloučenin), které způsobilo zvyšování tlaku na vstupu do kolony a snížení průtoku OV náplní kolon<sup>9,12</sup>. Celkový pohled na kolonu s náplní granulovaného zinku byl zachycen na obrázku 7\_A a postup zaplňování intersticiálního objemu náplně kolony na obrázcích 7\_B, C, D.

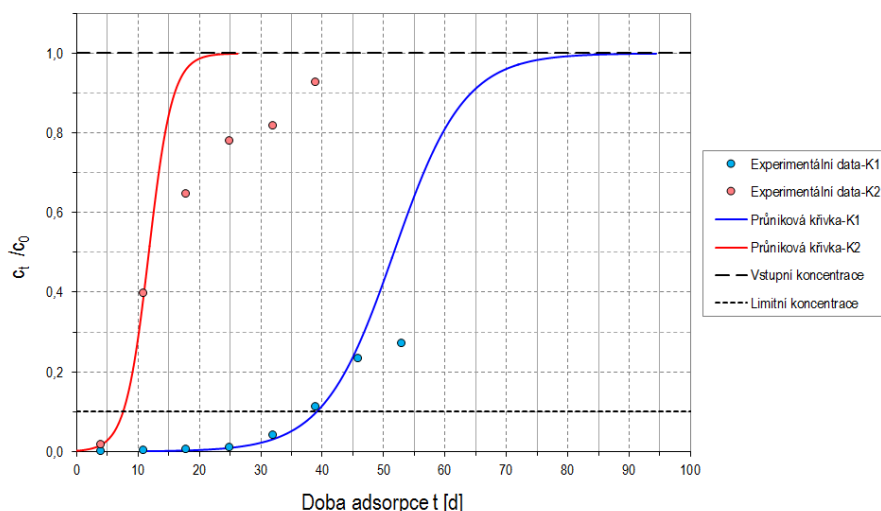


**Obrázek 7: Vylučování pevných Tl, Cd a jejich sloučenin na Zn-zrneh**

Z analýz pevných produktů redukce metodou XRD vyplynulo, že majoritně obsahovaly kovové kadmium, thallium a zinek, včetně jejich síranů, chloridů a hydroxidů a podvojných solí různého typu.

Výzkum navrženého redukčně-sorpčního postupu separace TK z OV v dynamickém uspořádání v čtvrtprovozním měřítku probíhal v aparatuře, zobrazené na obrázcích 3 a 4B, formou čtyř paralelně vedených experimentů. Separace toxických TK z OV probíhala redukcí podle rovnic (1) a (2). Imobilizace vyloučených iontů zinku probíhala iontově-výměnnou adsorpcí náhradou za ionty  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  z matrice lignitu podle rovnic (3) a (4). Experimenty byly prováděny současně pro dva vzorky reálných OV s označením V1 a V2 (experimenty K1, K2 pro vzorek V1 a experimenty K3, K4 pro vzorek V2). Při experimentech byl sledován průběh, jak separace TK z OV navrženým redukčně-sorpčním postupem (v kolonách zařazen „redukční“ i „sorpční“ segment náplně – experimenty K1 a K3), tak i průběh samostatné sorpce TK z OV na lignitu (v kolonách zařazen pouze „sorpční“ segment náplně – experimenty K2 a K4).

Objemové průtoky OV náplní kolon byly udržovány vícekanálovým peristaltickým čerpadlem na hodnotách cca 5 ml/min, které odpovídaly hustotám objemového toku cca 1 m/d a době zdržení cca 1,5 h v „redukčním“ segmentu náplně a 13,5 h v „sorpčním“ segmentu náplně. Z výsledků analýz TK ve vzorcích OV na výstupu kolon při experimentech K1 až K4 byla z hodnoty poměru výstupní koncentrace ke vstupní vyhodnocována účinnost sledované separační techniky. Pro grafické znázornění průniku kontaminantů náplní kolon (průnikových křivek) byla použita Bohartova a Adamsova rovnice<sup>10</sup>, jejíž konstanty byly vypočteny z experimentálních dat numericky<sup>11,12,13</sup>. Počátek průniku kontaminantů každou kolonou byl identifikován postupným nárůstem hodnot koncentrací ve vzorcích odebíraných na jejím výstupu (viz obrázek 8).



**Obrázek 8: Průběh srovnávacích experimentů separace TK**

Při experimentu K1 bylo dosaženo 10% průniku kontaminantů (vyjádřených jako  $c_t/c_0$ ) po cca 39 dnech. V případě dílčího pokusu K2, kde byla pro separaci TK z OV použita pouze sorpce na lignitu bez redukčního segmentu reaktivní náplně, bylo dosaženo 10% průniku kontaminantů po cca 7,5 dnech. Z vyhodnocení vyplynula výhodnost zařazení redukčního pochodu do separačního postupu, spočívající v cca 5násobném prodloužení doby trvání procesu do dosažení 10% průniku kontaminantů.

Při samostatném vyhodnocení redukční schopnosti zinkové náplně bylo zjištěno, že po celou dobu trvání experimentu K1 koncentrace thallia i kadmia na výstupu kolony nepřestoupila hodnotu 0,1 mg/l (detekční limit použité analytické metody ICP-OES), což představovalo úroveň separace vyšší než 99 %. U experimentů K3 a K4 nebyly ionty thallia i kadmia na výstupu kolon detekovány, patrně z důvodu jejich nízké vstupní koncentrace v OV. Dle provedených analýz XRD vyredukované polymetalické směsi majoritně obsahovaly kovové kadmium, thallium a zinek včetně jejich síranů, chloridů a hydroxidů a podvojných solí různého typu.

Modelový výzkum byl veden v aparatuře uvedené na obrázku 5 se dvěma vertikálně orientovanými kolonami z plexiskla o průměru 10 cm umožňujícími též vizuální sledování procesů (viz obrázek 9\_A). Při testování byl použit OV vzorek V3 o objemu 1000 l. Při modelování hydrodynamických podmínek redukčního pochodu byly experimenty zaměřené na zjištění maximální hodnoty hustoty objemového toku, minimální doby zdržení, průběh vylučování polymetalické směsi, nejvhodnější formy zinkové reaktivní náplně a materiálový výzkum.

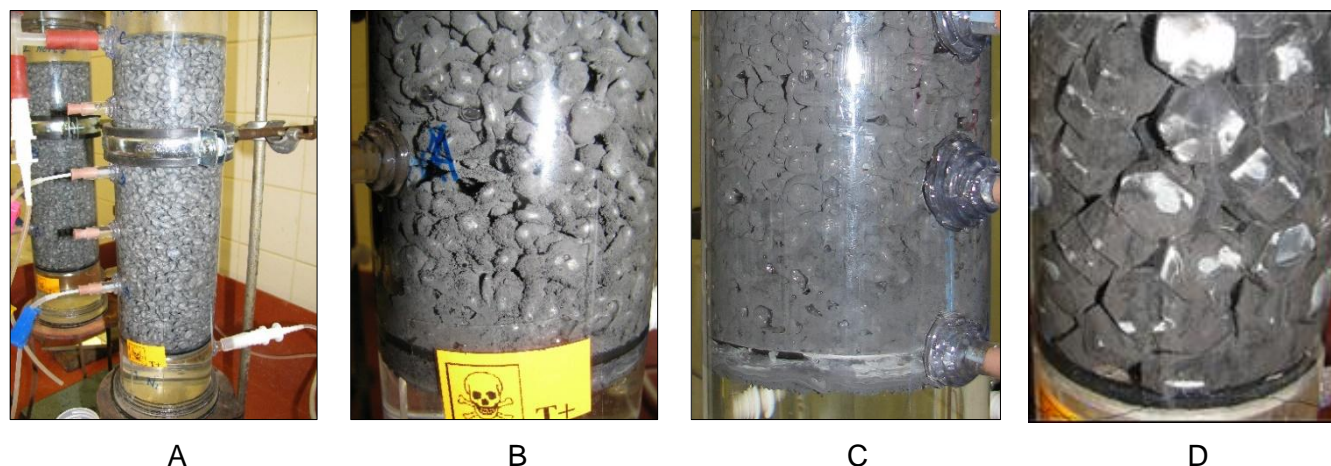
Maximální hodnota hustoty objemového toku byla zjišťována v sérii experimentů s postupnou změnou objemových průtoků kolonou. Hodnoty hustot objemového toku byly měněny v řadě 5, 10, 15 a 20 m/d. Jako maximální byla určena hodnota hustoty objemového toku 15 m/d, při jejímž překročení začalo docházet k vynášení drobných zrníček kalu vyredukované polymetalické směsi OV z kolon.

Minimální doba zdržení byla určena pomocí výsledků analýz chemického složení vzorků OV odebíraných na výstupu dílčích segmentů reaktivních náplní kolon. Vyhodnocením závislosti dosažení průnikových koncentrací na délce reaktivní náplně a aktuální hodnoty hustoty objemového toku byla pro redukční reaktory separačních jednotek stanovena minimální doba zdržení 30 minut.

Průběh vylučování polymetalické směsi byl z důvodu vyšších použitých hodnot objemového průtoku OV reaktorem a vyšších koncentrací thallia a kadmia ve vzorku V3 výrazně rychlejší (viz detail - obrázek 9\_B, C) a často způsobil ukončení experimentů z důvodu úplného zaplnění intersticiálního objemu reakční náplně a následné neprůchodnosti kolon. Vizuální charakter vzniku i vzhled polymetalické směsi byl obdobný jako při čtvrtprovozních experimentech. Působil jako jemná, světle šedá až černá kompaktní houbovitá hmota s viditelnou tvorbou drobných bublinek.

Z vyhodnocení analýz chemického složení OV na výtoku kolon byla v průběhu celého testování patrná vysoká separační účinnost redukčního pochodu (cca 99 %).

Souběžně byly při těchto experimentech testovány různé formy reaktivní náplně. Jako nejvhodnější forma náplně byl určen granulovaný zinek (čistota 99,99 %) se zrnitostí 5 – 15 mm.



Obrázek 9: Aparatura pro modelování redukčního pochodu

Při experimentech probíhaly též testy materiálů pro výrobu roštů reaktivních náplní. Testovanými materiály byly nerezová ocel, niklová slitina alloy 200, polypropylen a ocel s geopolymerním povlakem, jako nejvhodnější materiál byla určena nerezová ocel. Souhrnně výsledky z pokusů prováděných v aparatuře pro modelový výzkum sloužily jako jeden z dílčích podkladů pro přenesení výzkumných prací do reálného provozního prostředí<sup>9,12</sup>. Ze zjištěných skutečností vyplynulo, že omezujícím kritériem nebyla pouze kinetika procesu, ale též zaplňování intersticiálního objemu náplně redukčního reaktoru polymetalickou směsí a s tím související hydrodynamika proudění OV reaktivní náplní.

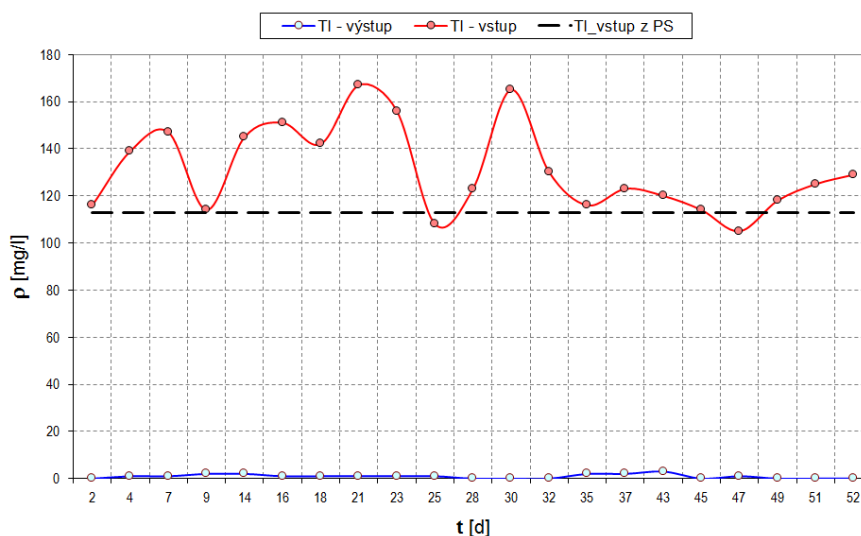
Pro poloprovozní ověření navrženého redukčně-sorpčního postupu separace TK z OV v dynamickém uspořádání na sestavených separačních jednotkách bylo provedeno celkem 6 testů s dobou trvání 8 – 15 týdnů. V průběhu poloprovozních testů byla dekontaminována OV v reálném čase jejího vzniku. Průtok reálné OV poloprovozní aparaturou byl dle jejího typu buď cca 40 nebo cca 200 l/h, což odpovídalo průměrnému výkonu aparatury cca 1 nebo cca 4 m<sup>3</sup>/d. Vzorke OV byly odebírány každý den, měření hodnot sledovaných veličin bylo prováděno 2x denně. K analýzám byly vzorky předávány 1 x za týden ze dnů pondělí, středa a pátek, ostatní vzorky byly archivovány do ukončení vyhodnocení separačních testů pro případ potřeby dodatečných analýz.

Hlavní ukazatele provedených poloprovozních testů byly soustředěny do tabulky 3.

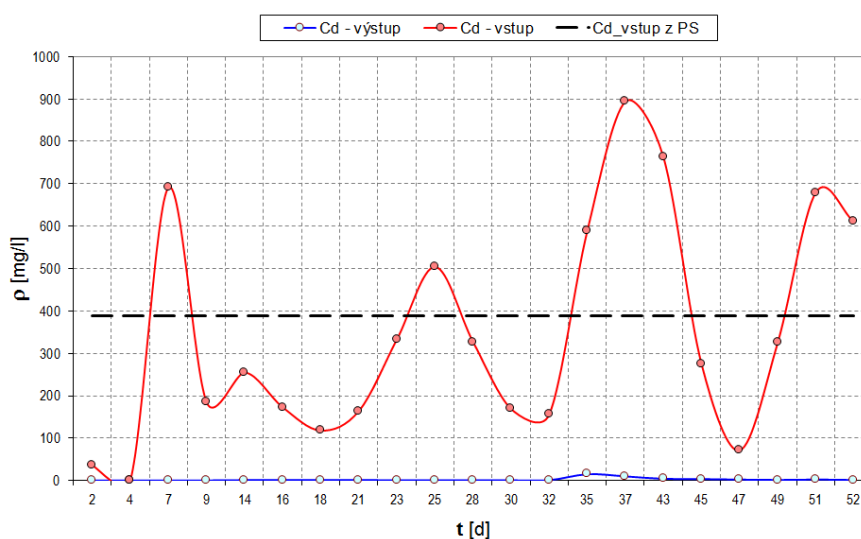
Tabulka 3: Přehled výsledků dosažených při poloprovozních testech

Označení testu	Doba [d]	Objem OV [m <sup>3</sup> ]	m			Q [m <sup>3</sup> /d]	ρ		
			PS [kg]	TI v PS [kg]	Cd v PS [kg]		TI z PS [mg/l]	Cd z PS [mg/l]	Zn z PS [mg/l]
PT-2	55	56	37	3,3	4,5	1,0	60	82	57
ST-1	53	56	50	6,0	20,6	1,1	113	389	244
ST-2	70	80	139	15,2	9,8	1,1	217	140	116
ČVT-1	100	430	158	46,9	34,8	4,3	469	348	278
ČVT-2	105	400	193	26,8	82,8	3,8	255	789	500
ČVT-3	104	460	209	50,0	45,0	4,4	481	433	329

Provedené testy měly srovnatelný průběh. Typická ukázka vyhodnocení výsledků separace TK z OV z výsledků analýz TI a Cd ve vzorcích odebraných v průběhu testu ST-1 byla znázorněna na obrázcích 10, 11. Výsledky analýz byly doplněny o průměrné hodnoty hmotnostní koncentrace TI a Cd v OV, vypočtené z jejich obsahu ve vyloučené polymetalické směsi (PS) a celkového objemu OV zpracovaného za dobu trvání testu.

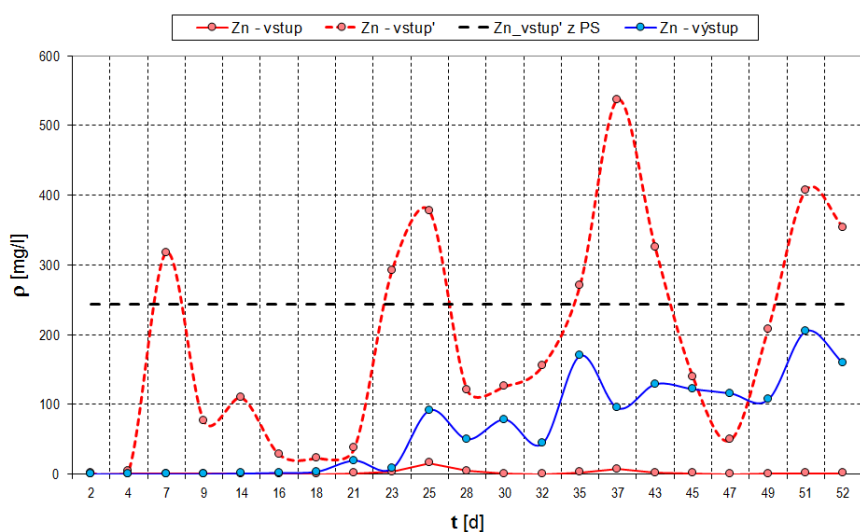


Obrázek 10: Průběh separace thallia



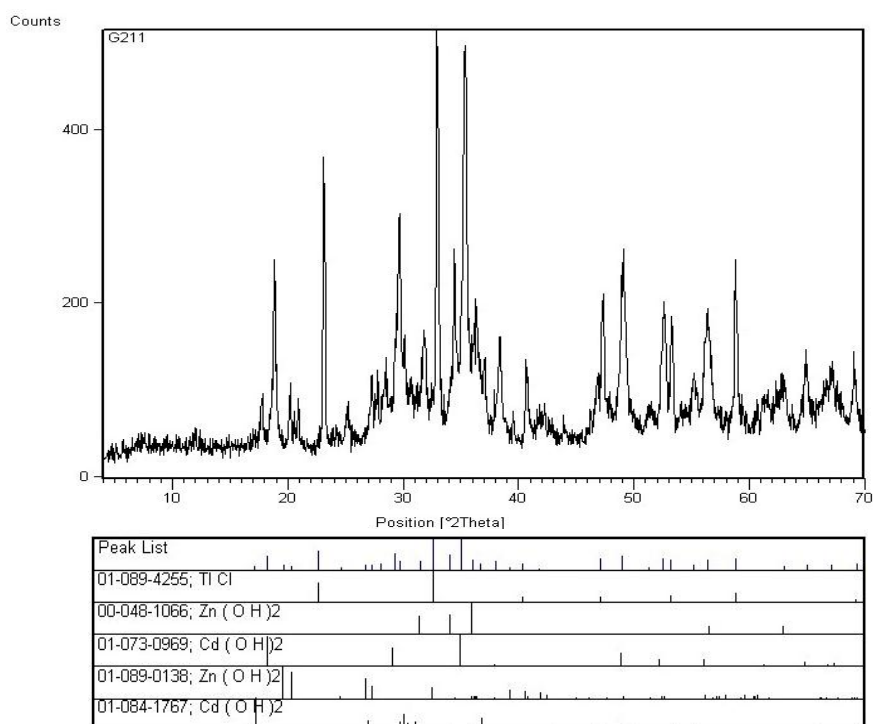
Obrázek 11: Průběh separace kadmia

Z grafického znázornění koncentrací TI a Cd při průchodu redukčními reaktory vyplynulo, že se jejich obsah v OV z původních hodnot 100 – 900 mg/l snížil na hodnoty cca 1 mg/l s ojedinělým jednorázovým navýšením na hodnotu 4 mg/l. Vysoká účinnost redukčního pochodu byla dosažena kromě volby vhodných reakčních podmínek též pravidelnou regenerací reaktivní náplně (granulovaného zinku) redukčních reaktorů, která byla prováděna 1x týdně. Nárůst koncentrace zinečnatých iontů v OV (z hodnoty  $Zn-vstup$  na hodnotu  $Zn-vstup'$ ), vyvolaný průběhem redukční pochodu, byl eliminován iontově-výměnnou adsorpcí na lignitu, což znázorňuje opětovný pokles koncentrace zinku (obrázek 12). Grafické znázornění výsledků analýz zinku v OV bylo doplněno o průměrnou hodnotu hmotnostní koncentrace Zn v OV ( $Zn-vstup'$  z PS), vypočtenou z obsahu thallia a kadmia ve vyloučené polymetalické směsi a celkového objemu OV zpracovaného za dobu trvání testu. Nárůst koncentrace zinku na výstupu z jednotky ( $Zn-výstup$ ) v 2. polovině testu ukazuje postupné nasycení náplně lignitových adsorbérů.



**Obrázek 12: Průběh separace zinku**

Účinnost separace thallia a kadmia z OV redukcí byla po celou dobu testu cca 99 %. Účinnost separace zinku sorpcí na lignitu byla funkční v 1. polovině testu, poté došlo k postupnému průrazu náplně adsorbérů. Polymetalická směs z pravidelných regenerací reaktivních náplní redukčních reaktorů obvykle obsahovala 20 až 60 % Cd, 10 až 30 % Tl, 40 až 60 % Zn a 1 až 3 % Pb, nejčastěji ve formě  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{TlCl}$  a  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Příklad analýzy fázového složení byl znázorněn na obrázku 13.



**Obrázek 13: Příklad analýzy fázového složení polymetalické směsi**

## Závěry

Provedený výzkum separace thallia a kadmia z modelových roztoků kovovým zinkem v dynamickém uspořádání prokázal vysokou účinnost navržené separační techniky. Rozsáhlé ověření techniky *in-situ* v prostředí reálných odpadních vod s dominantním obsahem thallia a kadmia a vysokým obsahem rozpuštěných anorganických solí ukázalo možnost jejího praktického využití. Při odstraňování thallia a kadmia z OV redukcí kovovým zinkem v dynamickém uspořádání byly dosahovány účinnosti cca 99 %.

Tyto výsledky byly dosaženy i přes značné kolísání až skokové změny vstupních koncentrací kontaminantů a vysoký obsah rozpuštěných anorganických solí (na hranici rozpustnosti) čištěných vod. Obdobné hodnoty účinností byly dosahovány i pro následnou imobilizaci uvolněného zinku adsorpcí na lignitu. Při separačním procesu vznikají dva typy pevných nebezpečných odpadů: vyredukovaná polymetalická směs, potenciálně využitelná pro izolaci kovového thallia a jeho čistých solí, a nasycený sorbent – lignit s imobilizovanými TK, který lze spalovat v průmyslových energetických zařízeních.

Navržená dekontaminační technika byla využita pro stavbu linky na separaci thallia a kadmia z odpadních vod redukčně-sorpčním postupem.

## Seznam symbolů

OV	– odpadní vody
TK	– těžké kovy
PS	– polymetalická směs
XRF	– rentgenová fluorescenční analýza
XRD	– rentgenová difrakční fázová analýza
ICP-OES	– plamenná emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
$\kappa$	– měrná vodivost [mS/cm]
$c_B$	– látková koncentrace látky B [mol/l; mmol/l]
$\rho_B$	– hmotnostní koncentrace látky B [g/l; mg/l]
Q	objemový průtok [ml/min; m <sup>3</sup> /d]
$\tau_{10\%}$	– doba, při níž dosáhne hodnota koncentrace kontaminantů na výstupu kolony hodnoty rovnající se 10 % hodnoty koncentrace vstupní [d]

## Poděkování

*Tato publikace je výsledkem projektu Rozvoj centra UniCRE (LO1606), který finančně podpořilo Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy (MŠMT) v rámci Národního programu udržitelnosti I. Výsledku bylo dosaženo s využitím infrastruktury zahrnuté do projektu Katalytické procesy pro efektivní využití uhlíkatých energetických surovin (LM2015039), který finančně podpořilo MŠMT z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur.*

## Literatura

1. Pitter P., v knize: *Hydrochemie*, 2. vyd., str. 155. Vydavatelství VŠCHT, Praha 1999.
2. [https://en.wikipedia.org/wiki/Thallium#Occurrence\\_and\\_production](https://en.wikipedia.org/wiki/Thallium#Occurrence_and_production), staženo 1. 11. 2018.
3. Marhol M. (Ústav jaderného výzkumu Řež, a. s.): CZ300444 (2009, C22B 3/42, C01G 15/00, C22B 3/00).
4. Remy H.: *Anorganická chemie*, I. díl, 2. vyd. SNTL, Praha 1971.



5. Mellor J. W.: *A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry*, Volume V. Longmans, green and Co., London ▪ New York ▪ Toronto. 1956.
6. Wade K., Banister A. J.: *Comprehensive inorganic chemistry*, Volume I., 12. Aluminium, Gallium, Indium and Thallium, Thallium str. 119-1172. Pergamon press Ltd. Oxford-New York-Toronto-Sydney-Braunschweig. 1973.
7. [https://cs.wikipedia.org/wiki/Beketovova\\_řada\\_kovů](https://cs.wikipedia.org/wiki/Beketovova_řada_kovů), staženo 2. 11. 2018.
8. Kudrlička L., Kolesárová J., Macas J. (Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a. s.): CZ303308 (2012, C02F 1/38, C02F 1/62, C02F 103/16).
9. Kudrlička, L. a kol.: Závěrečná výzkumná zpráva VZ-S-2021. VÚAnCh, Ústí n/L 2010.
10. Bohart G. S., Adams E. Q.: *J. Am. Chem. Soc.*, 42, 523 (1920).
11. Tuček F., Chudoba J., Koníček Z., v knize: *Základní procesy a výpočty v technologii vody*, 2. vyd., str. 104. SNTL, Praha 1988.
12. Kudrlička L., Kovačová J., Macas J., Čežíková J., Pistulka P., Plucha V.: *Sborník 7. ročníku sympósia ODPADOVÉ FÓRUM 2012, CD (bez editora), Odpadové fórum 2012, Kouty nad Desnou, Česká republika, 25. – 27. 4. 2012.*
13. Kozler J., Kudrlicka L., Jirku V., Cernik M., Wimmerova L., Byss M.: *Proceedings of the 11th International UFZ- Deltares/TNO Conference on Management of Soil, Groundwater and Sediment, CD, ConSoil 2010, Salzburg, Austria, 22. – 24. 9. 2010.* Theme: A: Restoration, Thematic Session: ThS\_A10: Reactive Barriers (2).

## Separation of thallium and cadmium from wastewater by reduction-sorption process in a dynamic arrangement

**Ladislav KUDRLIČKA**

*Unipetrol Centre of Research and Education, a.s., Revoluční 1521/84, 400 01 Ústí n/L, Czech Republic*

*e-mail: ladislav.kudrlicka@unicre.cz*

### Summary

*This work was focused on the separation of heavy metals, especially thallium and cadmium, from the wastewater by reduction-sorption process in a dynamic arrangement. In the first part of the separation process, removal of thallium and cadmium ions from water by zinc reduction takes place, based on general oxidation-reduction properties of metals. The reduction process is accompanied by an elimination of polymetallic mixture of thallium and cadmium, and simultaneous transition of zinc into the solution. In the second part of the separation process, immobilization of zinc ions by ion-exchange dynamic adsorption aligns. For the reduction of heavy metals, zinc was used in the form of granules or particles of various shapes, and sieved granulated lignite as a sorbent for immobilization of zinc ions. In the first stage of the laboratory research, wastewater was modelled by pure solutions of thallium and cadmium salts, final research was conducted with samples of the real wastewater. This paper thus summarizes the results of laboratory stage and their verification in the industrial operation. Reduction efficiency greater than 99% was achieved. Similar values were obtained for the immobilization of zinc ions.*

**Keywords:** *thallium, cadmium, reduction, zinc, sorption.*

## Anaeróbná fermentácia ťažko rozložiteľných odpadov – papierenský kal

Michaela PLEKANCOVÁ<sup>a</sup>, Lucia IVANOVÁ<sup>a</sup>, Zdeněk ŘIČICA<sup>b</sup>, Michal LAZOR<sup>a</sup>, Igor ŠURINA<sup>c</sup>, Petra SZABOVÁ<sup>a</sup>, Igor BODÍK<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Oddelenie environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, e-mail:plekancova@stuba.sk

<sup>b</sup> Toma, a.s., tr. Tomáše Bati 1566, 765 02 Otrokovice

<sup>c</sup> Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

### Súhrn

V dnešnej dobe sa hľadajú stále nové a nové zdroje na výrobu obnoviteľnej energie. Papierenský kal je odpad s vysokým potenciálom produkcie metánu prostredníctvom anaeróbnej fermentácie. Avšak zloženie papierenského kalu a jeho štruktúra brzdia jeho efektívne využívanie. V predloženej práci sme skúmali možnosti zvýšenia organického podielu v papierenskom kale a jeho potenciálu byť substrátom v anaeróbnej fermentácii. Energetický potenciál sme testovali pomocou metanogénnych testov a aj dlhodobým prevádzkovaním laboratórneho modelu anaeróbného reaktora.

Výsledky ukázali, že vhodnou látkou na zvýšenie biodegradovateľného podielu v papierenskom kale je kyselina dusičná. Takto upravený kal počas metanogénnych testov vykazoval vysokú schopnosť produkcie bioplynu. Prevádzkovaním laboratórneho modelu sme dosiahli hodnoty špecifickej produkcie bioplynu porovnateľné s bežne používanými substrátmi na výrobu bioplynu, ako sú kukuričná siláž a pod. Testami sme dokázali vhodnosť papierenského kalu hlavne ako kosubstrátu do anaeróbnej fermentácie.

**Kľúčová slova:** anaeróbná fermentácia, papierenský kal, bioplyn, kyslá hydrolýza

### Úvod

Využívanie existujúcich zdrojov na výrobu obnoviteľnej energie sa stáva čoraz dôležitejšie s rastúcimi obavami zo znečisťovania životného prostredia a s potrebou rýchleho využívania energie. Anaeróbná fermentácia predstavuje široko uplatniteľnú metódu na biokonverziu komplexných organických substrátov na obnoviteľnú energiu vo forme metánu [1]. Anaeróbná fermentácia je mikrobiálny proces, pri ktorom sa mikrobiálnymi procesmi rozkladá organická hmota bez prístupu vzduchu na dve hlavné zložky, metán - CH<sub>4</sub> a oxid uhličitý - CO<sub>2</sub> [2]. V súčasnosti sa v anaeróbnej fermentácii uprednostňujú substráty z rastlinnej výroby (kukuričná siláž), potravinárskeho odpadu (kuchynské a reštauračné odpady), hnojovica a pod. [3]. Potenciál byť vhodným substrátom na anaeróbnú fermentáciu má aj lignocelulózová biomasa, ktorá je masívne generovaná na zemi a môže sa stať najväčším prírodným zdrojom na výrobu metánu [1]. Lignocelulózová biomasa vzniká aj pri výrobe papiera ako odpad vo forme papierenského kalu. Pri celosvetovej výrobe papiera a lepenky vznikne 26,2 milióna ton tohto druhu odpadov za rok [4], pričom sa v súčasnosti využíva iba ako prídavok do stavených hmôt, ako je tehla, cement a ľahké kamenivo. Papierenský kal sa využíva na výrobu sorbentov, ako materiál na uzatváranie skládok, ako náhrada ílov a biokompozitov a pod. [5].

Na výrobu papiera sa využíva viacero druhov vlákien, najpoužívanejšie vlákna sú však z drevín a rastlín. Tieto vlákna predstavujú zložitý komplex zložený predovšetkým z troch látok: celulózy, hemicelulózy a lignínu [6]. Celulóza je vysokomolekulárny sacharid so základnou monomérou

jednotkou  $\beta$ -anhydro glukopyranóza [7]. Hemicelulóza je polysacharid, ktorý sa líši od celulózy svojim zložením, obsahuje D-xylózu, D-manózu, D- glukózu a pod. [8]. Lignín je makromolekula zložená z fenypropánových štruktúrnych jednotiek viazaných v trojrozmernej molekule [9].

**Tabuľka 1: Hlavné zložky dreva [10].**

Dreviny	Celulóza	Hemicelulóza	Lignín
Ihličnaté	48 až 56 %	23 až 25 %	26 až 35 %
Listnaté	46 až 48 %	26 až 35 %	15 až 28 %

Takéto vlákna sú používané ako vstupná surovina pri výrobe papiera. Vlákna sa rozomelú a rozvlákna, pričom vzniknú malé zhluky a vlákna. Vzniknutý produkt sa vybieluje a následne vstupuje do rafinéra. Rafinér sa využíva na úpravu vlákna a v ďalších fázach znižujeme hustotu papiera. Následne sa látka vstrekuje medzi dve sitá, ktoré sa pohybujú vysokou rýchlosťou a sú využívané na odvodňovanie a prenášanie na plst'. Z plste prechádza cez nakrepovací valec pomocou lisovacích valcov. Na krepovacím valci dochádza k vysušeniu papiera, ktorý je zoškriabaný. Posledná fáza je namotanie papiera na valce [11].

Papierenské kaly vznikajú v procese výroby buničín a papiera tak, že časť lignínových a celulózových vlákien sa nezachytí a spolu s vodou odchádzajú do odpadových vôd. Menší podiel kalov pochádza zo spracovania odpadového papiera. Štruktúra papierenského kalu je tvorená lignocelulózovou biomasou, čiže celulózou, hemicelulózou a lignínom. Tieto polyméry tvoria pevnú štruktúru, ktorá obmedzuje rýchlosť anaeróbnej fermentácie [4]. Nachádzajú sa tu aj chlórované organické látky, stopové množstvá ťažkých kovov a pod. [12]. V papierenskom kale má významné zastúpenie aj anorganický podiel, tvorený hlavne vápenatými soľami, pridávanými do procesu pri finalizovaní kvality papiera.

Anaeróbná fermentácia je bežne používaná metóda na konverziu komplexných substrátov na využiteľnú energiu vo forme metánu. Hlavný faktor, ktorý doteraz obmedzuje využívanie papierenského kalu na výrobu metánu, je nízka miera hydrolýzy organického podielu, ktorá je spôsobená komplexnou a kompaktnou štruktúrou substrátu [1], ale aj spomínaný vysoký anorganický podiel v kale.

V predloženej štúdií sme sa zaoberali možnosťou využitia energetického potenciálu odpadového papierenského kalu, ktorý má nízky potenciál biologickej rozložiteľnosti. Pre zvýšenie produkcie metánu sa osvedčila predúprava papierenského kalu kyslou hydrolýzou.

## Experimentálna časť

### Substrát

Testovaný papierenský kal pochádzal priamo zo spoločnosti vyrábajúcej papier. Ide o technológiu výroby hodvábného papiera, ktorá je založená na báze spracovania zberového papiera, ako aj čistých vlákien z celulózy. Papierenský kal mal svetlosivú farbu, hrudkovitú konzistenciu podobnú zemine.



**Obrázok 1: Papierenský kal**

V tabuľke 2 sú uvedené základné parametre a zloženie papierenského kalu.

**Tabuľka 2: Zloženie papierenského kalu**

	<b>Celkové látky [mg/kg CL]</b>	<b>Organický podiel [mg/kg CL<sub>org</sub>]</b>	<b>Anorganický podiel [mg/kg ML(minerálnych látok)]</b>
Ca	264 100	-	352 133
Mg	3 297	-	4 396
K	79	-	105
Al	10 531	-	14 041
Si	17 900	-	23 867
Celulóza	166 500	666 000	-
Hemicelulóza	5 200	20 800	-
Lignín	65 000	260 000	-

Papierenský kal obsahoval vysoký podiel vody (40 %). Celková sušina papierenského kalu bola 0,605 g/g. V organickej sušine mala najvyšší podiel celulóza až 67 %, lignín 26 % a minimum hemicelulózy. Papierenský kal obsahoval vysoký anorganický podiel s najvyšším obsahom vápnika, v menších množstvách sa tam nachádzal kremík, hliník a horčík. Celková strata žiháním bola 28,4 %, čo v surovej forme znevýhodňuje papierenský kal pre priame využitie v anaeróbnej fermentácii.

### Testy metanogénneho potenciálu

Testy metanogénneho potenciálu boli realizované v sklenených fľašiach s objemom 500 ml. Do fliaš sme nadávkovali mezofilný kal, skúmaný substrát a vodu na doplnenie objemu 330 ml, tak aby bola koncentrácia organickej sušiny vo fľaši 1 g/l. Fľaše boli umiestnené v laboratóriu s udržiavanou teplotou 37 °C. Analýza spočívala v odčítavaní kvapaliny vytlačenej bioplynom v byrete.



**Obrázok 2: Vsádzkové anaeróbne reaktory – metanogénne testy**

### Dlhodobý laboratórny model



Dlhodobý test anaeróbnej fermentácie papierenského kalu prebiehal v 17litrovom laboratórnom modeli anaeróbneho reaktora. Reaktor bol naplnený anaeróbnym stabilizovaným mezofilným kalom o objeme 15 l z ČOV Devínska Nová Ves a kal bol vytemperovaný na 37 °C a neustále premiešavaný.

Vyprodukovaný bioplyn bol vedený cez plynové hodiny. Do laboratórneho modelu bol 5x týždenne dávkový predpripravený substrát – upravený (rafinovaný) papierenský kal. Reaktor bol zo začiatku objemovo zaťažený na 0,5 gCL<sub>org</sub>/l.d. Objemové zaťaženie bolo postupne zvýšené na 1 gCL<sub>org</sub>/l.d a na konci testovania až na 2 gCL<sub>org</sub>/l.d.

**Obrázok 3: Laboratórny model**

## Analýzy

Dvakrát do týždňa bola odoberaná vzorka kalu z reaktora, v ktorej sa meralo pH, pH kalovej vody a NMK. Raz do týždňa sa analyticky stanovovala v kalovej vode CHSK, celkový dusík, celkový fosfor a amoniakálny dusík. Na analýzy CHSK, celkový dusík, celkový fosfor a amoniakálny dusík boli využívané kyvetové testy spoločnosti HACH LANGE, s.r.o.. Koncentráciu celkových látok a SŽ (stratu žíhaním) sme stanovovali podľa Horákovej [13]. Produkcia bioplynu sa zaznamenávala 5x týždenne.

Zloženie bioplynu bolo merané mobilným plynovým analyzátorom GA 2000 Plus firmy Geotechnical Instruments, UK.

## Výsledky a diskusia

### Raфинácia papierenského kalu

Ako je zrejme z tabuľky 2, papierenský kal má pomerne vysoký anorganický podiel a nižší organický podiel. Anorganický podiel je tvorený hlavne zrazeninami vápnika, ktoré z hľadiska produkcie bioplynu predstavujú neželanú zložku – balastnú časť substrátu. Dlhodobým používaním takéhoto substrátu by mohlo dôjsť k zasoleniu reaktora, resp. sedimentácii týchto zrazenín a zníženiu aktívneho objemu reaktora. Z tohto dôvodu sme sa rozhodli odstrániť tento podiel z papierenského kalu jeho rozpustením vhodným médiom, čím dosiahneme zvýšenie organického podielu vo výslednom „rafinovanom“ substráte.

Na zvýšenie organického podielu papierenského kalu sme využili rozpúšťanie (hydrolýzu, raфинáciu) anorganických zrazenín, pričom sme testovali 5 rôznych látok - vodu, vodu pri 90 °C, 3% HCl, 3% HNO<sub>3</sub> a 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Tabuľka 3: Organický podiel papierenského kalu po raфинácii**

Proces	Strata žíhaním (%)
Voda	26,9
Voda (90 °C)	26,7
HCl (3%)	62,5
<b>HNO<sub>3</sub> (3%)</b>	<b>76,1</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3%)	23

Najlepšie výsledky sme dosiahli pomocou 3% HNO<sub>3</sub>, v ktorej sme papierenský kal miešali, oddelili tuhú organickú zložku od rozpustených anorganických solí a následne premytím zneutralizovali. Týmto postupom sme dosiahli organický podiel v predčistenom (rafinovanom) papierenskom kale na úrovni 76,1 %. Použitie ostatných rozpúšťadiel nebolo tak účinné. Takto upravený papierenský kal sme podrobili analýzám a testom v anaeróbnej fermentácii.

### Výpočet teoretického metánového potenciálu papierenského kalu

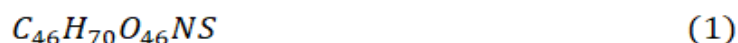
S cieľom definovania základného zloženia raфинovaného papierenského kalu sme tento substrát podrobili elementárnej analýze na prístroji vario MACRO cube od firmy Elementar Analysensysteme. V tabuľke 4 sú uvedené výsledky elementárnej analýzy.

**Tabuľka 4: Výsledky elementárnej analýzy papierenského kalu po vylúhovaní v 3 % HNO<sub>3</sub> (hm. % sušiny)**

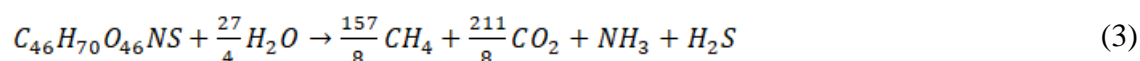
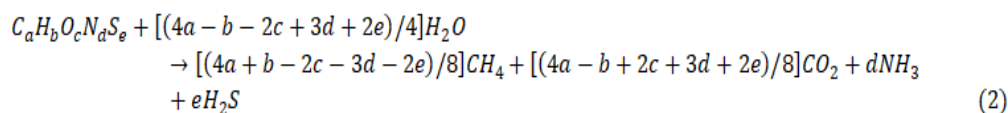
	N (%)	C (%)	H (%)	O (%)	S (%)
Papierenský kal	1,04	39,12	5,03	52,53	2,28

Z uvedených výsledkov vyplýva, že v papierenskom kale upravenom 3% kyselinou dusičnou sa nachádza vysoké hmotnostné percento uhlíka. Avšak bol zistený aj vysoký obsah síry, ktorá môže spôsobovať problémy v procese anaeróbnej fermentácie tvorbou sulfánu.

Na základe výsledkov elementárnej analýzy sme definovali teoretický vzorec nášho testovaného papierenského kalu, ktorý má nasledovný tvar:



Poznatky z literatúry umožňujú výpočet teoretickej produkcie metánu (bioplynu) z akejkoľvek organickej zlúčeniny so známym zložením elementárnych prvkov. Teoretický metánový potenciál (TMP) papierenského kalu sme vypočítali pomocou Buswellovej rovnice [14]. TMP predstavuje hodnotu, ktorá sa však môže líšiť od skutočnej reálnej biochemickej produkcie v závislosti od biologickej rozložiteľnosti papieroviny.

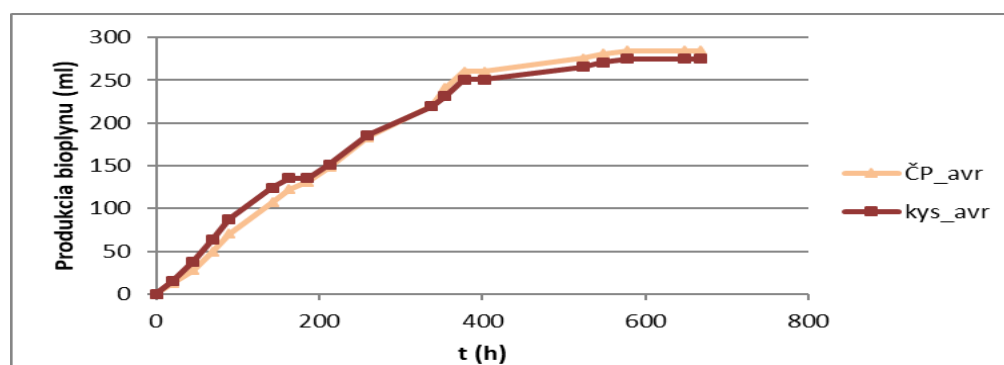


$$TMP = 315 \text{ l } CH_4/\text{kg } CL \text{ resp. } 413 \text{ l } CH_4/\text{kg } CL_{org} \quad (4)$$

Z Buswellovej rovnice vyplýva, že rafinovaný papierenský kal s 3% kyselinou dusičnou predstavuje potenciálne vhodný substrát na výrobu bioplynu prostredníctvom anaeróbnej fermentácie.

### Metanogénne testy

Pre potvrdenie vhodnosti substrátu sme využili metanogénne testy, ktoré sme realizovali podľa postupu popísaného v predchádzajúcom texte. Na obrázku 4 je znázornený priebeh priemernej produkcie bioplynu počas metanogénneho testu. Produkcia bioplynu pri teplote 37 °C a atmosferickom tlaku rástla do t = 400 h, potom nastal mierny pokles a produkcia bioplynu sa zastavila v čase t = 600 h. Špecifická produkcia bioplynu rafinovaného papierenského kalu bola 271 ml/g<sub>CLorg</sub> a špecifická produkcia neupraveného papierenského kalu bola 281 ml/g<sub>CLorg</sub>.



**Obrázok 4 : Priemerná produkcia bioplynu (ČP\_avr – nerafinovaný pap. kal, kys\_avr – rafinovaný pap. kal 3 % HNO<sub>3</sub>)**

Z priebehu testov vyplýva, že nerafinovaný papierenský kal má o niečo vyššiu produkciu bioplynu z organickej hmoty. Môže to byť spôsobené tým, že rafináciou kalu sme odstránili z kalu aj časť organických rozpustných zložiek, ktoré by produkovali malú časť bioplynu. Z dlhodobého hľadiska je však pre anaeróbnú fermentáciu vhodnejší rafinovaný papierenský kal, pretože je zbavený vysokého obsahu zrazenín vápenatých solí, ktoré neprispievajú k tvorbe bioplynu. Pri použití neupraveného papierenského kalu je predpoklad, že by mohlo dôjsť ku kolapsu systému kvôli jeho vysokému anorganickému podielu (zasolenie systému).

Metanogénne testy nám potvrdili potenciál papierenského kalu ako substrátu pre anaeróbnú fermentáciu. Papierenský kal vykazoval pomerne dobrú produkciu bioplynu aj pri neadaptovanom kale, preto je predpoklad zvýšenia produkcie bioplynu po dlhobodej adaptácii mezofilného kalu na substrát – rafinovaný papierenský kal.

### **Anaeróbný reaktor**

Na základe analýz a teoretických výpočtov sa rafinovaný papierenský kal javí ako zaujímavý a využiteľný substrát na výrobu bioplynu. V ďalších laboratórnych experimentoch sme sa rozhodli pokračovať formou dlhobodej prevádzky anaeróbného reaktora s použitím rafinovaného papierenského kalu.

Dlhodobé testy boli realizované nepretržite asi 150 dní, počas ktorých sme postupne zvyšovali objemové zaťaženie v reaktore z počiatkových 0,5 gCL<sub>org</sub>/l.d. až na konečných 2,0 gCL<sub>org</sub>/l.d.

V dávkovanom mezofilnom kale, ktorý bol použitý ako inokulum, bol pomerne vysoký obsah dusíka – N<sub>c</sub> = 400 mg/l. Postupnou adaptáciou na papierenský kal dochádzalo k jeho spotrebe. Klesajúci trend koncentrácie dusíka svedčí o tom, že upravený papierenský kal obsahuje malý podiel využiteľných dusíkatých organických látok, čo môže viesť k limitácii niektorých čiastkových procesov anaeróbnej fermentácie. Koncentrácia celkového dusíka postupne klesala v reaktore až na úroveň okolo 50 mg/l. Hodnoty fosforu mali rovnaký priebeh a klesali pod 5 mg/l. Preto sme sa asi po 100 dňoch rozhodli dávkovať externý dusík vo forme močoviny a fosfor vo forme hydrogén fosforečnanu do reaktora s cieľom zabezpečiť plynulý priebeh anaeróbnej fermentácie v ďalšom období.

Hodnotu pH kalu v anaeróbnom reaktore sme udržiavali v rozmedzí 6,5 až 7,5. Do reaktora bol dávkovaný upravený substrát s pH cca 6,5, kvôli tomu sme na úpravu pH v reaktore a zvýšenie tlmivej kapacity pridávali k papierenskému kalu aj 2 g NaHCO<sub>3</sub>. Počas celého prevádzkovania anaeróbného reaktora sme nezaznamenali výrazný výkyv v hodnote pH.

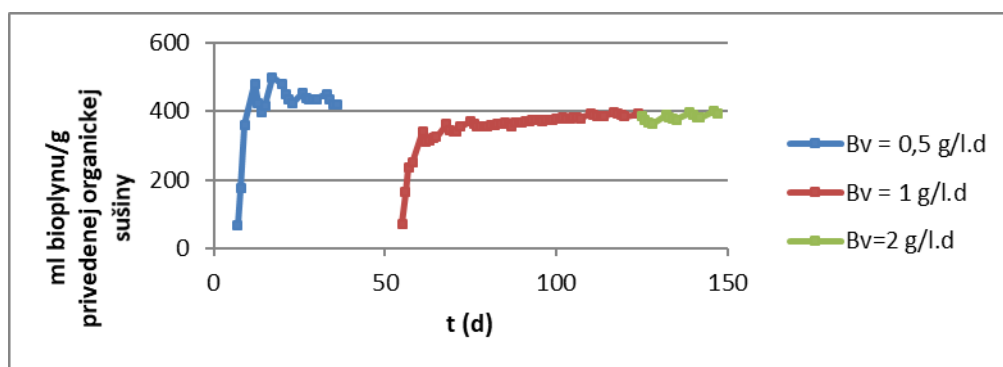
Prvotný dávkovaný kal z ČOV mal koncentráciu celkových látok 10 g/l. Dávkovaním substrátu sme zvýšili koncentráciu celkových látok na 30 g/l. Organické látky v reaktore sa nám zvýšili z pôvodných 6 g/l na 12 – 14 g/l. Strata žíhaním sa nám ustálila na 45 %.

So zvyšovaním zaťaženia sa zvyšovala aj priemerná denná produkcia bioplynu (pri 37 °C a atmosférickom tlaku) z 3,23 l/d a končila na hodnote 12,34 l/d. Znižovanie doby zdržania nemalo nepriaznivý vplyv na procesy anaeróbnej fermentácie a produkcie bioplynu.

**Tabuľka 5: Produkcia bioplynu pri rôznych zaťaženiach**

Zaťaženie Bv	Počet dní	Priemerná produkcia bioplynu
0,5 g/l.d	37	3,23 l/d
1,0 g/l.d	72	6,0 l/d
2,0 g/l.d	23	12,34 l/d

Vďaka postupnej adaptácii kalu na testovaný substrát sa zvýšila špecifická produkcia bioplynu oproti metanogénnym testom. Špecifická produkcia bioplynu sa pohybovala na úrovni 350 až 450 ml BP/gCL<sub>org</sub>. Na takejto úrovni sa pohybujú bežne používané substráty v bioplynových staniciach, ako je napríklad kukurica či kukuričná siláž.



Obrázok 5: Špecifická produkcia bioplynu

Bioplyn bol meraný pri troch rôznych zaťaženiach reaktora. Najlepšie zloženie bioplynu bolo pri objemovom zaťažení 1 g/l.d, kde sme dosiahli najvyššie zastúpenie CH<sub>4</sub> v bioplyne.

Tabuľka 6: Zloženie bioplynu

Zloženie BP	Teplota (°C)	CH <sub>4</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> (ppm)	H <sub>2</sub> S (ppm)
Bv = 0,5 g/l.d	37	40,6	37,8	2,4	16	7
Bv = 1 g/l.d	37	41,1	41,4	1,5	9	9
Bv = 2 g/l.d	37	38,9	43,6	1,4	16	45

Podiel metánu sa pohyboval v rozsahu 38 – 41 % čo je na energetické účely pomerne nízke. Optimálny podiel metánu by sa mal pohybovať v rozmedzí 55 – 65 %. Nízky podiel metánu je pravdepodobne spôsobený ťažšie rozložiteľným substrátom.

## Záver

V práci sme testovali vhodnosť odpadového papierenského kalu ako substrátu na výrobu bioplynu. Optimálna produkcia bioplynu bola podmienená úpravou papierenského kalu 3% kyselinou dusičnou, čím sme zvýšili organický podiel v kale. Na druhej strane však vzniká veľké množstvo odpadového produktu s vysokým obsahom anorganických solí (vápnik, dusík, horčík), ktoré však možno vhodnou metódou regenerovať a využiť napríklad v poľnohospodárstve.

Merané kontrolné parametre procesu fermentácie papierenského kalu nevykazovali výrazné odchýlky od štandardných podmienok. Do popredia vystupoval iba nepriaznivý podiel medzi C:N:P. Prevádzka anaeróbného reaktora len s rafinovaným papierenským kalom je preto z dlhodobého hľadiska riskantná pre limitné hodnoty dusíka, resp. fosforu.

Z tohto dôvodu je papierenský kal nevhodný ako monosubstrát pre anaeróbnú fermentáciu. Vhodná by bola kofermentácia papierenského kalu s inými substrátmi s vyšším obsahom dusíka, resp. fosforu, ako napr. hnojivá, odpady z kafilérie a pod. Vhodnou kofermentáciou by sa zvýšil aj percentuálny podiel CH<sub>4</sub> v bioplyne.



## Pod'akovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja, na základe zmluvy číslo APVV-17-0119 a APVV-14-0393.

Táto práca bola realizovaná aj vďaka podpore pre projekty: Národné centrum pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie (ITMS: 26240120016) a Dobudovanie Národného centra pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie (ITMS: 26240120028), spolufinancovaných zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

## Literatúra

1. Li, W., et al., *Methane production through anaerobic digestion: Participation and digestion characteristics of cellulose, hemicellulose and lignin*. Applied Energy, 2018. **226**: p. 1219 – 1228.
2. Lin, Y., et al., *Anaerobic digestion of pulp and paper mill sludge pretreated by microbial consortium OEM1 with simultaneous degradation of lignocellulose and chlorophenols*. Renewable Energy, 2017. **108**: p. 108 – 115.
3. Hutňan, M., M. Czolderová, and J.J.C. Fuentes, *Substráty spracovávané na bioplynových staniciach v SR*, in *Kaly a Odpady 2016*, I. Bodík, M. Hutňan, and M. Fáberová, Editors. 2016, Vydavateľstvo NOI Bratislava: Hotel Senec. p. 207.
4. Takizawa, S., et al., *Pretreatment with rumen fluid improves methane production in the anaerobic digestion of paper sludge*. Waste Management, 2018. **78**: p. 379 – 384.
5. Likon, M. and P. Trebše, *Recent Advances in Paper Mill Sludge Management*. 2012.
6. Dušička, P. and e. al, *Obnoviteľné zdroje energie II: Biomasa - slnko - voda*. 2014: Slovenská technická univerzita v Bratislave.
7. Aravamudhan, A., et al., *Chapter 4 - Natural Polymers: Polysaccharides and Their Derivatives for Biomedical Applications*, in *Natural and Synthetic Biomedical Polymers*, S.G. Kumbar, C.T. Laurencin, and M. Deng, Editors. 2014, Elsevier: Oxford. p. 67 – 89.
8. Silva, J.C.d., et al., *Extraction, Addition and Characterization of Hemicelluloses from Corn Cobs to Development of Paper Properties*. Procedia Materials Science, 2015. **8**: p. 793 – 801.
9. Krkoška, P., et al., *Technológia výroby papiera*. 2. vydanie. 2014: Slovenská technická univerzita v Bratislave.
10. Werthanová, M., *Atlas makrostruktúry dreva exotických drevín*. 2010, Univerzita J. E. Purkyně.
11. Bložon, B. and A. Géner, *Moderné riadiace a výrobné technológie v Tento*, a.s. AT&P journal 8/2005, 2005.
12. Priadi, C., et al., *Biogas Production in the Anaerobic Digestion of Paper Sludge*. APCBEE Procedia, 2014. **9**: p. 65 – 69.
13. Horáková, M., et al, *Analytika vody*. Vol. 2. vydání. 2003, Praha: VŠCHT
14. Horbaj, P., *Teoretický výpočet vzniku metánu z komunálneho odpadu*. Chemické listy, 2004. **98**.

## **Anaerobic fermentation of slowly degradable waste – paper sludge**

**Michaela PLEKANCOVÁ<sup>a</sup>, Lucia IVANOVÁ<sup>a</sup>, Zdeněk ŘIČICA<sup>b</sup>, Michal LAZOR<sup>a</sup>, Igor ŠURINA<sup>c</sup>, Petra SZABOVÁ<sup>a</sup>, Igor BODÍK<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Department of Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia  
e-mail:plekancova@stuba.sk

<sup>b</sup> Toma, a.s., tř. Tomáše Bati 1566, 765 02 Otrokovice, Czech Republic

<sup>c</sup> Department of Wood, Pulp and Paper, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia

### **Summary**

Nowadays, new and new sources of renewable energy are still being sought. Paper sludge is waste with high methane production potential through anaerobic fermentation. However, the composition of paper sludge and its structure hamper the efficient use of paper sludge. In this work we tested the possibilities of increasing the organic content in paper sludge and its potential as a substrate in anaerobic fermentation. The energy potential was tested by means of methanogenic tests and during the long-term operation of the laboratory model of the anaerobic reactor.

The results have shown that nitric acid is a suitable substance for increasing the organic content of paper sludge. The treated paper sludge during methanogenic tests showed high biogas production capacity. By operating the laboratory model, we have achieved specific biogas production values comparable to commonly used biogas substrates such as corn silage, and etc. Tests have been proven the suitability of paper sludge, mainly as a co-substrate to anaerobic fermentation.

**Keywords:** anaerobic fermentation, paper sludge, biogas, acid hydrolysis

## ODPADY – SUROVINY – ENERGIE NEKONEČNÉ MOŽNOSTI...

WASTen, z.s. je centrem transferu špičkových inovativních technologií se zaměřením na materiálové a energetické zpracování průmyslového a komunálního odpadu v ČR. Poskytuje odborné poradenství a podporu nejen svým členům, ale i široké veřejnosti.

### SLUŽBY KLASTRU

- **Služby Centra expertů** – konzultační systém expertů klastru v oblasti odpadového hospodářství v rámci internetového portálu [www.wasten.cz](http://www.wasten.cz). Online konzultace, sdílení znalostí a informací, studie a analýzy, poradenství.
- **Zajištění finanční podpory při realizaci VaV projektů** – klastr a jeho členové v současné době realizují projekty v celkové výši 112 mil. Kč.
- **Zajišťování obchodních partnerů v Polsku** – v rámci spolupráce s polským Klastrem Gospodarki Odpadowej i Recyklingu.
- **Nabídka laboratoří**

### ČLENOVÉ

Klastr má v současné době 28 členů. Členy klastru jsou inovativní české podniky, dodavatelé špičkových technologií a přední vědeckovýzkumná pracoviště:

- **Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem**
- **Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava**
- **Vysoká škola chemicko-technologická v Praze**

**ODBOBNÍ PARTNEŘI:** Hospodářská komora ČR  
Klastr Gospodarki Odpadowej i Recyklingu – Polsko  
ENERGY SAXONY E.V. – Německo  
KEXPORT Environmental Nonprofit Ltd. – Maďarsko

### WASTen, z.s.

Sídlo: Králova výšina 3132/7, 400 01 Ústí nad Labem  
Předseda výboru: RNDr. Radek Hořeňovský  
Mob.: +420 732 747 993  
E-mail: [office@wasten.cz](mailto:office@wasten.cz)

**[www.wasten.cz](http://www.wasten.cz)**

