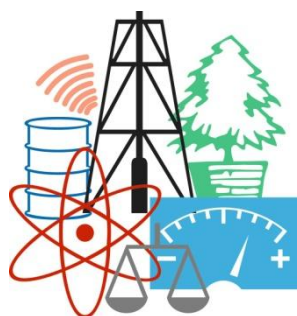


WASTE FORUM



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 2021

No. 1

Pages 1 – 47

Patron od the issue / Patron čísla

wast en

CENTRUM EXPERTŮ

www.expert.wasten.cz

OBSAH / INDEX

Úvodní slovo šéfredaktora	3
Editorial	4
Pro autory / For authors	5
Co-gasification of coal and soil from oily sludge pit remediation Spoluzplynění uhlí a sanovaných olejových kalů <i>Petr BURYAN</i>	6
Úprava lignínu rozpúšťaním v organických rozpúšťadlách a charakterizácia lignínového popola Lignin pretreatment by dissolving in organic solvents and lignin ash characterization <i>Valentína KAFKOVÁ, Mária HOLÍČKOVÁ, Petra ONDREJÍČKOVÁ</i>	17
Predikce možnosti opakovaného použití aluminu pro odstraňování fosforečnanů z roztoků v dynamickém kolonovém uspořádání Predicting the possibility of reusing alumina to remove phosphates from solutions by dynamic column sorption <i>Eva MIŠTOVÁ, Miroslav ŠTEFANOV, Quynh Trang NGUYENOVÁ, Helena PARSCHOVÁ, Luděk JELÍNEK</i>	24
Alternatívne hydraulické spojivo pre vozovky Alternative hydraulic road binder <i>Nadežda ŠTEVULOVÁ, Július STRIGÁČ, Jozef JUNÁK, Eva TERPÁKOVÁ, Marián HOLUB</i>	36

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

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

Ročník 2021, číslo 1

Vydavatel: CEMC – České ekologické manažerské centrum, z.s., IČO: 45249741, 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, wasteforum@seznam.cz

Redakční rada: Ing. Vratislav Bednařík, CSc.; doc. Ing. Vladimír Čablík, Ph.D.; prof. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.; prof. Ing. Tomáš Havlík, DrSc.; prof. Ing. František Hrdlička, CSc.; Ing. Slavomír Hredzák, CSc.; doc. Ing. Emília Hroncová, Ph.D.; 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.; Ing. Hana Urbancová, Ph.D.; prof. dr. hab. inž. Barbara Tora, Ing. Pavla Vrabcová, Ph.D..

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 1. 2021. Vychází: 10. 3. 2021



Úvodní slovo šéfredaktora

Vážení čtenáři,

mnohé z vás pravidelně jednou za čtvrt roku oslovuji s informací, že vyšlo nové číslo toto časopisu, a také o novinkách okolo Týdne výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí (TVIP), jehož je WASTE FORUM mediálním i odborným garantem. Tyto informace zasíláme pouze na mailové adresy lidí, kteří nám k tomu dříve poskytli souhlas.

V průběhu ledna až března oslovil se žádostí o zmíněný souhlas další poměrně velký počet lidí, které jsem našel v české i slovenské databázi projektů VaV z oblastí, které nějak souvisejí se zaměřením časopisu.

Tuto žádost neměli dostat ti, kteří svůj souhlas již dřív poskytli nebo naopak napsali, že si podobné nabídky nepřejí dostávat. Pokud se tak přesto stalo, bylo to technickým nedopatřením.

Pokud si je někdo jist, že nám svůj souhlas dal či o zasílání zmíněných novinek požádal prostřednictvím [formuláře](#) na internetových stránkách časopisu, a přesto je nedostává (například v polovině března u příležitosti vystavení tohoto čísla), tak jsme v tom nevinni. Důvod je ten, že jeho podnikový server či provider blokuje/odmítá zprávy přicházející z domény cemc.cz a s tím my nic nenaděláme. Buď kontaktujte vašeho správce sítě, aby naši doménu odblokoval, nebo řada lidí to řeší tím, že si mé zprávy nechává posílat na soukromou místo na služební adresu.

Takže, pokud máte zájem o aktuální zprávy z redakce WF nebo okolo TVIPu, obdrželi jste výše zmíněnou žádost o souhlas (a dosud ji nesmazali), odpovězte jen lakonicky „Souhlasím“. Pokud jste onu žádost nedostali či ji smazali, tak vyplňte příslušný [formulář](#). To je vše.

A teď „z jiného soudku“. Dostávám dotazy, jestli má WASTE FORUM impakt-faktor. Nemá. Aby ho měl, musel by být indexován ve Web of Science (WoS). Scopus počítá obdobný údaj, který nazývá CieScore, a ten byl k 31. 12. 2020 0,2. Není to moc, ale hlavní problém je v tom, že naše autority, pokud vím, znají pouze impakt-faktor.

Proto jsem už na podzim 2018 požádal o zařazení WF do databáze WoS s tím, že jsem se předtím seznámil s jejich Editorial Evaluation Processem a přizpůsobil texty na webových stránkách časopisu jejich požadavkům. Oni si dávají termín pro hodnocení půlroku až rok, tak jsem se na podzim 2019 po dotazu na stav hodnocení dozvěděl, že proběhne až v roce 2020. Znovu jsem se dotázal těsně před Vánoci a opakovaně ke konci ledna.

Pár dní nato jsem obdržel negativní odpověď, ze které ale soudím, že řádné hodnocení neproběhlo, respektive jen zběžné po mém opakovaném dotazu. Většinou se jedná o formální připomínky. Na jejich základě provedu dílčí změny v textech na webových stránkách časopisu a pokusím sestavit odpověď na jejich výtky. Uvidíme, co bude dál. V každém případě je to běh na dlouhou trať.

Takže vězte, WF sice nemá impakt-faktor, ale má poctivé recenzní řízení a pokud vše proběhne hladce, tak váš příspěvek spatří světlo světa do 10 týdnů od redakční uzávěrky!

Ondřej Procházka

Editorial

Dear readers,

So far, I regularly send information to Czech and Slovak interested parties information in the Czech language that a new issue of this magazine has been published and when the next editorial deadline will be. There is no problem to send such information also in English to those who request it. If you are interested, write to the address prochazka@cemc.cz something in the sense: "I am interested in receiving current information from the editor of the WASTE FORUM journal." You do not have to worry about flooding your mailbox with messages. I send them out quarterly, exceptionally more often when there is something new and important you should know.

Wondering why to publish in the WASTE FÓRUM magazine, which is in SCOPUS but does not have an impact factor? It's because:

1. The paper, if it is of good quality and passes the review, is published no later than 10 weeks after the editorial deadline;

2. The journal is Open access, which means that it can be accessed by your colleagues from all over the world and we have verified that this is indeed the case. Regularly, most downloads of all issues are from readers from the largest countries in the world, here the USA, Russia and China.

Finally, I would like to remind you that papers submitted for publication must be the author's own work and may not have been previously published elsewhere or sent to another publisher at the same time. For more, see [Publication Ethics](#) on www.WasteForum.cz.

Regards

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.

Do redakce se příspěvky zasílají v kompletně zalomené podobě 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 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 spoluautory. Je vždy dobré mít rezervu.

Publikační jazyk je čeština, slovenština a angličtina. 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 2021, další pak 8. července 2021.

For authors

WASTE FORUM is an open access 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. Papers submitted for publication must be the author's own work and may not have been previously published elsewhere or sent to another publisher at the same time. For more, see [Publication Ethics](#).

Manuscripts for publication in the journal WASTE FORUM should be sent only in **electronic form** to the e-mail address 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. **The paper, if it is of good quality and passes the review, is published no later than 10 weeks after the editorial deadline.**

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, 2021, more on July 8, 2021.

Patronem tohoto čísla je WASTen Centrum expertů – www.expert.wasten.cz

Co-gasification of coal and soil from oily sludge pit remediation

Petr BURYAN

University of Chemistry and Technology, Prague, Faculty of Environmental Technology, Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection, Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech Republic

e-mail: burjanp@vscht.cz

Abstract

In this article we present a new technology of pressure co-gasification of sludge and brown coal in pressure gasifiers. Our focus is co-gasification of contaminated soil from oily-sludge pits where used engine oils waste refined by sulfuric acid was deposited for a long time. Post-laboratory pilot experiments indicate that this material can be well processed by co-gasification with brown coal in gasifiers with a sliding bed at a pressure of 2,7 MPa using a mixture of oxygen and steam. The advantage of this newly developed technology is the waste-free disposal of all undesirable environment-polluting secondary components in downstream technological installations, generating electrical energy as well as number of economically feasible products – sulfuric acid, ammonia, etc.

Keywords: Coal, Oily sludge, Co-gasification, Combined cycle power plant

Introduction

The petrochemical industry constantly generates sewage oily sludge (OS) from each processed crude oil¹. This toxic and smelly OS, containing high concentrations of polyaromatic substances was in the past often deposited in OS pits². Various methods (thermal, mechanical, biological and chemical) have been developed and tested for the remediation of soil and oil sludge from these pits – both ex situ and in situ. Since each of them has its specific application and advantages, these methods were in some situations even combined^{3,4}. One of the main in-situ applied technologies is biodegradation^{5–12}, other techniques include extraction^{13–15}, flotation¹⁶, various thermochemical degradation processes^{17–19}, co-pyrolysis and co-combustion of OS and coal^{20–22}, but also gasification^{23–25}.

The sludge clearly contains materials that can be potentially further utilized in the industry (if properly extracted). Several methods have been developed to transform the sludge into utilizable petrochemical feedstock – hydrogen²⁶ or syngas²⁷. Most of them are applications where indirect heating is used for decontamination. These produce significant amounts of combustible gases containing mainly carbon monoxide, hydrogen, methane, ethane, ethylene, propane, propene, hydrogen sulfide, methanethiol, carbonyl sulfide, benzene, toluene, etc.

Unfortunately, decontamination by indirect heating carries inherent danger of potential explosion. Various parts of the technology stand in clear risk posed by potentially explosive atmosphere, especially in situations when the gaseous components can be sucked into the subsequent thermal destruction equipment. Avoiding this danger and proposing appropriate safety measures requires proper risk assessment and knowledge of amount, composition and upper and lower explosion limits of the released gaseous mixture²⁸ (e.g. setting safety values of residual-gas concentrations in pipelines and technological equipment during their repair, especially when different initiations of explosive reactions were reasonably expected).

Of course, the parameters of the released gas are not sufficient to design of proper safety measures in praxis. Safety measure design is extremely complex task as one needs to keep in mind a large set of other additional factors influencing potential threat to workers, technological equipment and its surroundings. One of the main ones are temperature, thermodynamics of ongoing processes, the place of potential release, vacuum and the method of protection against air penetration, location in the technological unit, the weight of the equipment in danger, the total volume of the potentially explosive mixture, the possible uncontrolled leakage of gas, the presence of ignition sources, technological failures, emergency release, etc.

Pressure co-gasification of sludge and brown coal in pressure gasifiers

One of the appliances that can be used for indirect heating sludge decontamination are rotary cement kilns. The important limiting factor here is the release of entire range of unwanted gases that produce undesirable smell and even pose potential danger (especially the sulfur components). These side products are usually removed through co-gasification of the contaminated soils with brown coal in pressure gasifiers, followed by an entire range of technological operations focused on capturing, treatment and utilization of by-products resulting from the thermal destruction of contaminated soils.

In the article we present a new technology of pressure co-gasification of sludge and brown coal in pressure gasifiers. We describe the appliance installed in the Sokolov Coal Company (SUAS) in Vřesová (Czech Rep.). Here, the sludge is transported to the Pressure Gasworks (PG) where it is handled in special containers taking into account their toxic as well as physicochemical parameters²⁹⁻³³ (Figure 1 – 4).

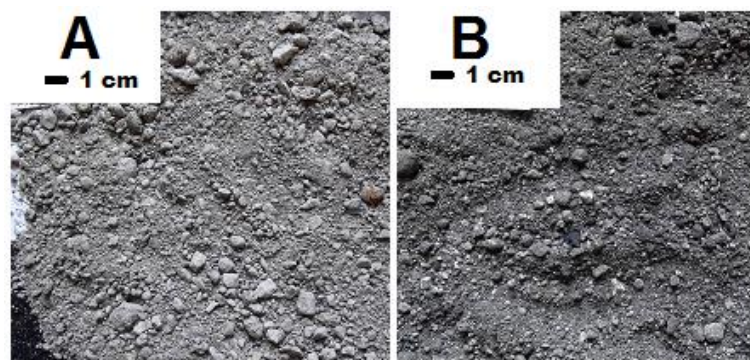


Figure 1: Characteristic sludge



Figure 2: A transport container



Figure 3: A container forklift



Figure 4: A container dumper

The technological equipment developed in the PG is based on the pressure gasifier with a sliding bed operating at a pressure of approx 2.7 MPa and subsequent multistage cleaning equipment designed to process generated gaseous, liquid and solid substances according to the rules of environmental protection, occupational health and safety. The pressure gasifier consists of a coal inlet, the actual body and an ash outlet (figure 5)³⁴ and its main principle is the sliding motion inside of the equipment during which the gasified components are gradually dried, degassed, pyrolyzed and, in the bottom part, gasified.

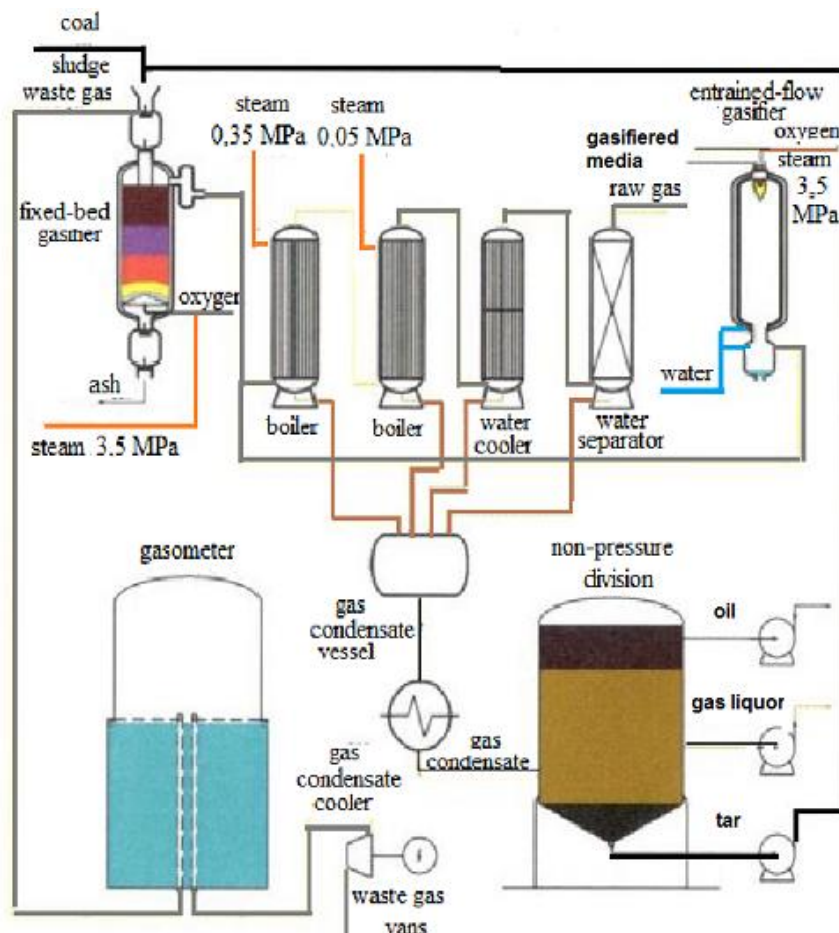


Figure 5: A pressure gasifier – sludge feeding

The coal inlet is a pressure vessel with two conical caps. This inlet is used to feed the falsifier with which a mixture of coal and added sludge in amounts not exceeding 4 wt. % (with respect to raw coal). In standard operation, the gasifier processes 10 – 12 t of sludge per day. Detailed procedure of the feeding of the co-gassed mixture into the gasifier follows these steps:

- 1) First, the bottom conical inlet valve is closed (with the upper one being closed as well).
- 2) The gas filling the inlet is sucked into a special gasometer, from which it is led to thermal destruction involving the desulphurization and denitrification of flue gas.
- 3) The upper cone and the coal inlet are gradually filled with coal and sludge (while ensuring inertization – with raw gasifier gas).
- 4) The upper conical inlet is closed.
- 5) The inlet is filled with the raw gas leaving the gasifier until the pressure is equalized, which reduces the possibility of explosive mixture formation.
- 6) The bottom cylinder eventually opens and releases the specifically formulated mixture into the gasifier.

The downstream technology comprises multistage, mostly pressure, cleaning equipment, which can be operatively controlled. Here all impurities, especially sulfur compounds, tar, carbon dioxide and ammonia, are removed from the gas coming from the reduction countercurrent pressure gasification. The subsequent (steam–gas) power plant uses this gas as raw material to ecologically produce electricity and heat.

Significant advantage of using material resulting from this process for energy production clearly is the possibility of running it to cover the power consumption peaks, mainly in the periods when renewable sources are not able to generate electricity. It is a question of minutes to move and connect this steam–gas power source to the distribution network with a nominal capacity of 125 MW (compare this to several hours needed for conventional coal-fired and biomass-burning power plants).

Another advantage is utilization of several resulting side-products either within the technology itself or as raw material in other production:

- Gaseous sulfur compounds.** These compounds captured in the Rectisol process, using methanol at -45°C , are used as feedstock for the production of high-quality concentrated sulfuric acid (96 %) – Figure 6³⁴.
- Tarry substances, low boiling hydrocarbons (Rectisol gasoline) and organic substances.** Substances captured during the wastewater treatment process are used as an energy feedstock in the burner gasification process, producing gas in the volume of up to $50.00\text{ m}^3/\text{h}$ with the calorific value of $10.5\text{ MJ}/\text{m}^3$ – Figure 7.^{12,34}
- Phenols.** Phenols from the gasification process acquired in wastewater purification are further used as a chemical feedstock.
- Ammonia.** Ammonia, that is also obtained in wastewater purification, is used both as an agent in the process of nitrogen oxide content reduction in flue gases from brown-coal burning boilers in the production of steam for gasification and as a commercial product that is subsequently used e.g. for the production of fertilizers for agriculture.
- Chlorine.** Chlorine, which is contained in the disposal sludge, is captured and does not form undesirable toxic, carcinogenic polychlorinated organic substances.

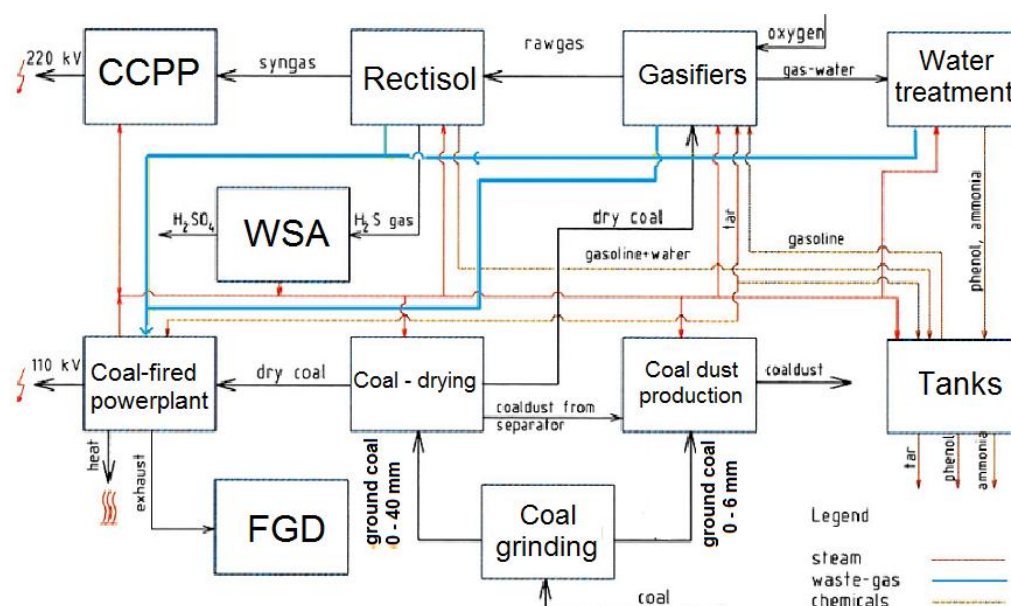


Figure 6: A scheme of the purification and processing of sludge co-gasification products
CCPP –combined cycle power plant, WSA – sulfuric acid production,
FGD – flue-gas desulphurization

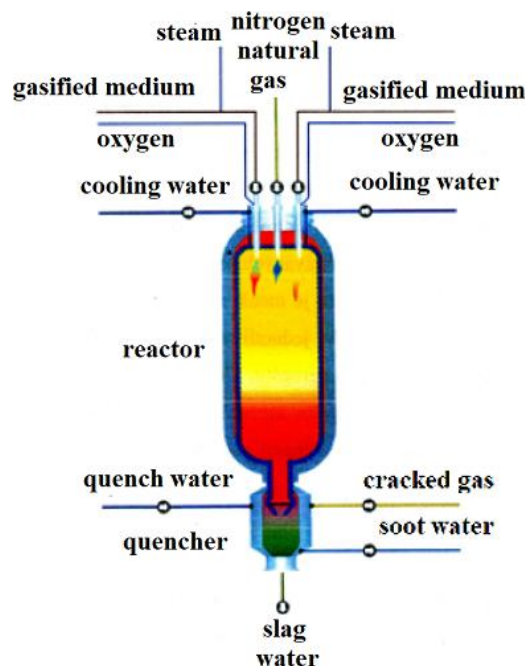


Figure 7: Entrained flow gasifier

Production of gas (energy gas) from brown coal in pressure gasification gasifiers is a process implemented in a reducing environment, which cannot even remotely be compared to combustion. In addition, this process is carried out in closed technological units isolated from open air.

Reduction at temperatures of 700 – 1000 °C in the presence of a solid carbonaceous residue, in addition with a large adsorption surface, significantly reduces the direct as well as secondary (de novo) formation of oxygenates of dibenzodioxin or dibenzofuran type as it can happen in simple combustion and related processes associated with sharing the heat from exhausted flue gases. Sludge and coal co-gasification has its specifics also in the transfer of metal compounds. The vast majority of the metals present in coal and sludge are chemically bound to residual components and are not converted into raw gas. These metals leave the gasification process in the form of ash, where they are tightly bound as oxides with excess acidic components of SiO_2 or TiO_2 . Volatile arsenic compounds are bound to ash in the form of pyroarsenosilicates.

Not even the most volatile metal – mercury – can leave the gas purification process as gas, because raw gas is gradually cooled from the temperature of ca +35 °C at the output of the generator, washed with water, raw gasoline and methanol until it reaches temperatures of about -45 °C. Practically all the metals originally present in the coal or in the co-gasified mixture are eventually deposited with ash and cannot be released into the air or wastewater. The outlet has an outer shell and is isolated in order to keep the ash that leaves the pressure gasifier at the ash outlet, dry and not become wet from steam condensation. The same concerns the pressure gasifier.

Parameters of the implemented technology and resulting products

The technology described above has been installed in the Sokolov Coal Company (SUAS) in Vřesová (Czech Rep.) and already significantly contributes to reduction of SUAS environmental pollution. In this section we put down critical parameters of the process that we measured during our work. We consider this data useful in further design co-gasification technologies.

The presented data were acquired by taking a sufficient number of samples sludge from special containers (considering environmental protection requirements and the extremely smelly character of the substance). This made it possible to perform repeated reproducible experiments.

Our measurement was focused on 3 main areas:

- 1) *Consistence of initial material.* Here we tried to analyze and describe the input material focusing on the basic consistence of the material, basic parameters of hydrocarbon content, selected metal contents and selected PAH contents. Results are given in Tables 1 – 3 (values summarized in Tables 1 – 3 represent basic averages measured over all the taken samples sludge).
- 2) *Parameters for basic risk assessment of sludge thermal treatment.* The basic risk assessment parameters we focused on were ignition and fire points, composition of the gas released at 350 °C (i.e. at the temperature in the input part of the reduction zone of the pressure gasifier) and explosive limits for gas – air mixture.
- 3) *Composition of resulting gas.* Eventually, we analyzed the composition of purified gas before its combustion in gas turbines.

Consistence of initial material

Table 1 shows basic consistence of the input material. The moisture content values were acquired by heating the samples sludge in a drying oven at 105 °C (it should be noted here that at the temperature selected, even low-boiling components volatilize from the samples sludge, or a part of the present organic substances is stripped off by the water released). The ash content was obtained by heating the samples sludge in an electrically heated furnace at 850 °C.

Table 1: Basic technological data (the original state)

Parameter	Unit	Value
Ash	wt. %	45.9
Water	wt. %	25.6
Carbon	wt. %	23.7
Hydrogen	wt. %	3.2
Total sulfur	wt. %	1.8
Nitrogen	wt. %	0.2
Calorific value	MJ/kg	18.2

Table 2: Selected metal contents – mg/kg of sludge dry matter

Metal	Value	Range	Metal	Value	Range
Arsenic	11.2	± 3.4	Lead	6.24	± 3.12
Antimony	< 1.06	-	Mercury	0.816	± 0.245
Cadmium	1.61	± 0.81	Molybdenum	8.24	± 4.12
Chromium	39.1	± 19.6	Nickel	16.8	± 8.4
Copper	21.3	± 10.7	Selenium	< 1.06	-

Table 3: Selected PAH contents – mg/kg of sludge dry matter

PAH	Value	Range	PAH	Value	Range
Anthracene	1.141	± 0.571	Dibenzo[a,h]anthracene	0.395	± 0.198
Benzo[a]anthracene	0.230	± 0.115	Fluoranthene	9.725	± 4.863
Benzo[a]pyrene	2.029	± 1.015	Fluorene	0.032	± 0.016
Benzo[b]fluoranthene	2.053	± 1.477	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.385	± 0.193
Benzo[ghi]perylene	2.247	± 1.124	Naphthalene	13.27	± 6.64
Benzo[k]fluoranthene	0.509	± 0.255	Phenanthrene	24.43	± 12.22
Chrysene	0.689	± 0.345	Pyrene	7.169	± 3.585

Parameters for basic risk assessment of sludge thermal treatment

Ignition and fire points were determined for the raw sample to carry out general assessment of risks associated with the thermal treatment of sludge. Results of the measurement (for which Marcusson apparatus was used) are shown in Table 4. The figures document potential possibility of undesirable situations.

Table 4: Ignition and fire points

Point	°C
Ignition	119
Fire	130

Table 5 shows the composition of the gas released at 350 °C, which is the temperature in the input part of the reduction zone of the pressure gasifier (acquired using the HP 6890 Hewlett-Packard gas chromatograph with various detectors - GC-FID/TCD/CLSD, lab. UCT Prague). The explosive limits calculated for a gas–air mixture according to Equation (1)^{28,33,35} are shown in Table 6.

$$L_{(h,d)} = \frac{100}{\sum \frac{C_i}{L_{i(h,d)}} + \frac{m}{100}} \quad (1)$$

$L_{(u,l)}$ is the upper/lower explosive limit of gas (vol. %), C_i is the volume concentration of individual combustible components (vol. %), $L_{i(u,l)}$ is the table value of the upper/lower explosive limit for the component i (vol. %), m is the sum of the concentrations of non-flammable gas components ($N_2+Ar+CO_2$) (vol. %).

Table 5: Gas composition

Component	Unit	Concentration	Component	Unit	Concentration
Carbon dioxide	vol. %	28.44	Propyne	vol. %	1.12
Hydrogen	vol. %	15.92	Σ butanes	vol. %	2.77
Carbon monoxide	vol. %	21.96	Σ butenes	vol. %	7.99
Methane	vol. %	6.12	Methyl methanethiol	vol. %	1.72
Ethane	vol. %	2.05	Dimethyl sulfide	vol. %	0.48
Ethylene	vol. %	4.53	Carbonyl sulfide	mg/m ³	1.41
Propane	vol. %	1.76	Hydrogen sulfide	mg/m ³	0.88
Propene	vol. %	2.86			

Table 6: Explosive limits at 20 °C and 101.325 kPa – vol. %

L_l	L_u
5.0	30.5

As listed in Table 6, the major component of the gas produced is carbon dioxide, forming 28.44 vol. %. The second most represented substance is carbon monoxide with 21.96 vol. %. Other significantly represented substances include hydrogen (with 15.92 vol. %) and butene (7.99 vol. %). It is interesting that the content of $C_2 - C_4$ olefins is higher than that of the corresponding alkanes.

Composition of resulting gas

The overall composition of the gas after its purification using the Rectisol technology before its entry into the combustion chambers of gas turbines is shown in table 7 (lab. UCT Prague).

Table 7: Composition of purified gas before its combustion in gas turbines [vol. %]

Component	Concentration	Component	Concentration
H ₂	45.75	Ethane	0.50
COS	27.60	Ethylene	0.11
CO ₂	23.04	Propane	0.08
CO	20.29	Propene	0.04
CH ₄	9.93	O ₂ + Ar	0.04
H ₂ S	8.44	C ₄ + higher	0.01

The gas obtained in the process of burner gasification (Table 8) combined with the disposal of liquid by-products of sludge co-gasification has a lower calorific value than the gas produced in pressure gasifiers. The mixture of both gases used in the combined cycle has the average calorific value of 11.5 MJ/m³.

Table 8: Calorific values of main media

Substance	Unit	Value
Org. mixture from Rectisol	MJ/kg	41.3
Tar	MJ/kg	38.0
Energy gas	MJ/m ³	12.0
Mixed gas	MJ/m ³	11.5
Gas from burner gasification	MJ/m ³	10.4

It is important to mention that the whole process can be considered as environmentally friendly due to proper treatment of sulfur, oxygen as well as nitrogen components including low-boiling unsaturated hydrocarbons. It is because of the ecological desulfurization of the released gases, that all these components are transformed into high-quality desirable sulfuric acid (at least 96 %) and are not further released into the atmosphere in the form of SO₂ (like in the case of simple sludge combustion).

Conclusions

In this article we presented a new technology of pressure co-gasification of sludge and brown coal in pressure gasifiers. The co-gasification is carried out in the presence of the high partial pressure of hydrogen in the reduction sphere and subsequent high concentration of oxygen and steam in the oxidation sphere of the pressure generator. Compared to other available and proven technologies of old petrochemical environmental burdens disposal, this approach clearly brings advantages especially in area of removal of toxic substances (and their mixtures) that eventually enables use of the resulting materials as feedstock for ecological energy production.

The described technology has been installed in Sokolov Coal Company (SUAS) in Vřesová (Czech Rep.) and already contributes to reduction of SUAS environmental pollution being employed in disposal of long-term landfilled toxic components from the refining process of petrochemical products. The main advantages we see in our new approach are chlorine treatment, treatment of other waste (namely hydrocarbon- and sulphur- based compounds), safe utilization of resulting products for energy production and environment friendliness of the whole process.

Chlorine treatment. Since sludge in this method is gasified in the reduction atmosphere, all chlorine organically bound in liquid substance is cleaved to form water-soluble HCl, which is further neutralized by NH₃ and NaOH without formation of any toxic organic chlorine-based components in its combustion. The liquid by-products are processed in burner gasifier.

Other waste treatment. Our approach offers also safe treatment of other types of waste without the risk of environmental pollution. The process of co-gasification based on batch dosing into pressure gasifiers combined with a very thorough process of the multistage capture safely catches produced

sulfur and nitrogen components as well as various types of hydrocarbons, including polyaromatic and heterocyclic compounds.

Final product utilization. A third advantage of using a sludge product is pure syn-gas. It is used as a sulfur-free fuel gas to drive gas turbines in the combined cycle mode and several other side products are used either within the process or in related industrial production.

Environmental impact. The whole process also meets all requirements and demands imposed by environmental regulators. All emission measurements have confirmed that this technology meets the requirements for low emissions.

Due to the fact that the activity of the Pressure Gas Plant in Vřesová was terminated for economic reasons, the presented technology of oil sludge processing was also stopped.

Nomenclature

SUAS	Sokolov Coal Company in Vřesová (Czech Rep.)
PG	pressure gasworks
CCPP	combined cycle power plant
WSA	sulfuric acid production
FGD	flue-gas desulphurization
PAHs	polyaromatic hydrocarbons
NES	non-polar extractable substances
C _x	x - the number of carbon atoms in a molecule
L _(u,l)	upper/lower explosive limit
C _i	volume concentration of individual combustible components
m	sum of the concentrations of non-flammable gas components
GC	gas chromatograph
FID	flame ionization detector
TCD	thermal conductivity detector
CLSD	chemiluminescent sulfur detector
PAH	polyaromatic hydrocarbon

References

1. Xu, N.; Wang, W.; Han, P.; Lu, X.: Effects of ultrasound on oily sludge deilling, *J. Hazard Mater.* 171, 914 (2009).
2. da Silva, L. J.; Alves, F. C.; de Franca, F. P.: A review of the technological solution for the treatment of oily sludges from petroleum refineries, *Waste Manag. Res.* 30, 1016 (2012).
3. Ramaswamy, B.; Kar, D. D.; De, S.: A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation, *J. Environ. Manag.*, 85, 150 (2007).
4. Hu, J.; Li, J.; Zeng, G. J.: Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review, *J. Hazard. Mater.*, 261, 470 (2013).
5. Safdel, M.; Anbaz, M. A.; Daryasafar, A.; Jamialahmadi, M.: Microbial enhanced oil recovery, a critical review on worldwide implemented field trials in different countries, *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, 74, 159 (2017).
6. Lai, C. C.; Huang, Y. C.; Wei, Y. H.; Chang, J. S.: Biosurfactant-enhanced removal of total petroleum hydrocarbons from contaminated soil, *J. Hazard. Mater.*, 2009, 167, 609 – 614.
7. Jain, P. K.; Gupta, V. K.; Lowry, M.; Jaroli, D. P.; Chauhan, U. K.: Bioremediation of Petroleum Oil Contaminated Soil and Water, *J. of Environ. Toxicology*, 5, 1 (2001).
8. Jadidi, N.; Roozbehani, B.; Saadat, A.: The most recent researches in oily sludge remediation Process, *Am. J. Oil Chem. Technol.*, 2, 340 (2014).
9. Gudiña, E. J.; Pereira, J. F. B.; Rodrigues, L. R.; Coutinho J. A. P.; Teixeira J.: Isolation and study of microorganisms from oil samples for application in microbial enhanced oil recovery, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 68, 56 (2012).

10. Tahhan, R. A.; Abu-Ateih, R. Y.: Biodegradation of petroleum industry oily-sludge using Jordanian oil refinery contaminated soil, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 63, 1054 (2009).
11. Vasudevan, N.; Rajaram, P.: Bioremediation of oil sludge-contaminated soil, *Environ. Int.*, 26, 409 (2001).
12. Lai, C.C.; Huang, Y. C.; Wei, Y. H.; Chang, J. S.: Biosurfactant-enhanced removal of total petroleum hydrocarbons from contaminated soil, *J. Hazard. Mat.*, 167, 609 (2009).
13. Hu, J.; Gan, J.; Li, J.; Luo, Y.; Wang, G.; Wu, L.; Gong Y.: Extraction of crude oil from petrochemical sludge: Characterization of products using thermogravimetric analysis. *Fuel*, 188, 166 (2017).
14. Al-Zahrini, S. M.; Putra, M. D.: Used lubricating oil regeneration by various solvent extraction Techniques, *J. Ind. Eng. Chem.*, 19, 536 (2013).
15. Wu, J.; Dabros, T.: Process for solvent extraction of bitumen from oil sand, *Energy Fuels*, 26, 1002 (2012).
16. Ramaswamy, B.; Kar, D. D.; De, S.: A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation., *J. Environ. Manag.* 85, 150 (2017).
17. Hu, G.; Li, J.; Zeng, G. J.: Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry., *J. Hazard. Mater.*, 261, 470 (2003).
18. Ma, Z.; Gao, N.; Xie, L.; Li, A.: Study of the fast pyrolysis of oilfield sludge with solid heat carrier in a rotary kiln for pyrolytic oil production, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 105, 183 (2014).
19. Liu, J.; Jiang, X.; Zhou, L.; Han, X.; Cui, Z.: Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis, *J. Hazard. Mater.*, 161, 1208 (2009).
20. Zhou, L.; Jiang, X.; Liu, J.: Characteristic of oily sludge combustion in circulating fluidized beds. *J. Hazard Mater.*, 176, 175 (2010).
21. Liu, J.; Jang, X.; Zhou, L.; Wang, H.; Han, X.: Co-firing of oil sludge with coal-water slurry in an industrial internal circulating fluidized bed boiler, *J. Hazard. Mater.*, 167, 817 (2009).
22. Bincheng, L.; Mousa, M. A. M.; Quasing, H.; Mujahid, A.; Yong, Ch.: *Energy Fuels*, 31, 7004 (2017).
23. Moltó, J.; Barneto, A. G.; Ariza, J.; Conesa, J. A.: Gas production during the pyrolysis and gasification of biological and physico-chemical sludges from oil refinery. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 103, 167 (2013).
24. Xu, M.; Zhang, J.; Liu, H.; Zhao, H.; Li, W.: The resource utilization of oily sludge by co-gasification with coal, *Fuel*, 126, 55 (2014).
25. Bučko Z.; Buryan P.; Poprle J.: Lignite utilization – production of noble energy, Mining and Sustainable Development, 20th World mining Congress & Export 2005, 7. – 11. 11. 2005, Tehran, Iran, ed. National Geoscience Database of Iran, 611 pp.
26. Gonzáles, A. M.; Lora, E. E. S.; Palacio, J. C. E.; del Olmo, O. A.: Hydrogen production from oil sludge gasification/biomass mixtures and potential use in hydrotreatment processes I, *J. Hydrog. Energy*, 43, 7802 (2008).
27. Meyer, B.; Seifert, P.; Zeißler, R.; Walter, S.: Synthesegaserzeugung durch Hochdruck-Partialoxidation, *Erdöl, Erdgas, Kohle*, 121, 190 (2005).
28. Buryan, P.; Hlinčík, T.; Buryan, Š.: Prediction of Flammability Limits for Gases from the Decontamination Evaporation-Condensation Process of Oil Sludge. *Arab. J. Sci. Eng.*, 43, 2481 (2018), <https://doi.org/10.1007/s13369-017-2547-6>.
29. Vassilev, S. V.; Baxter, D.; Anderson, L. K.; Vassileva, C. G.: An Overview of the Chemical Composition of Biomass, *Fuel*, 89, 913 (2010).
30. Osowski, S.; Neumann, J.; Fahlenkamp, H.: *Chem. Eng. Technol.*, 285, 596 (2005).
31. Kirubakaran V., Sivaramakrishnan V., Nalini R., Sekar T., Premalatha M., Sabramanian P.: A review on gasification of biomass, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 13, 179 (2009).
32. Nowacki, P. Coal Gasification Process, Noyes Data Corp., New Jersey, 198.1
33. Branan, C.: Rules of thumb for chemical engineers; Gulf Professional Publishing, Houston, 2002.
34. Bučko Z.: Tlaková plynárna Vřesová, SU a.s. – technická dokumentace.
35. Green, D.; Perry, R.: Perry's Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill Companies, New York, 2008.

Spoluzplynění uhlí a sanovaných olejových kalů

Petr BURYAN

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí,
Technická 5, 166 28 Praha 6, Česká republika, e-mail: buryanp@vscht.cz

Souhrn

V článku je presentovaná nová technologie společného tlakového zplyňování ekologicky velmi závažného odpadního kalu a hnědého uhlí v tlakových generátorech. Jedná se o olejové kaly vznikající při rafinaci použitých motorových olejů kyselinou sírovou, které se dlouhodobě ukládaly na skládkách, a o jimi kontaminovanou půdu. Pilotní experimenty navazující na laboratorní výzkum doložily, že tento toxický materiál lze dobře zpracovat společným zplyňováním s hnědým uhlím v tlakových generátorech s posuvným ložem při tlaku 2,7 MPa za použití směsi kyslíku a páry.

Výhodou této technologie je bezodpadová likvidace všech nežádoucích sekundárních složek znečišťujících životní prostředí v navazujících technologických zařízeních produkujících elektrickou energii a také řadu ekonomicky žádaných produktů – kyselinu sírovou, amoniak, atd.

Vzhledem k tomu, že činnost Tlakové plynárny ve Vřesové byla z ekonomických důvodů ukončena, byla i presentovaná technologie zpracování olejových kalů zastavena.

Klíčová slova: zplynění, uhlí, odpadní olejové kaly, sanace

Úprava lignínu rozpúšťaním v organických rozpúšťadlách a charakterizácia lignínového popola

Valentína KAFKOVÁ, Mária HOLÍČKOVÁ*, Petra ONDREJÍČKOVÁ

Združenie Energy 21, Trnavská cesta 1033, 920 41 Leopoldov, Slovenská republika

* korespondenční autor; e-mail: holickova@enviengroup.eu

Abstrakt

Lignín vzniká ako odpad pri priemyselnej výrobe papiera alebo druhogeneračného etanolu zo slamy. V procesoch úpravy lignocelulózovej biomasy vykazuje lignín značnú odolnosť voči fyzikálnym a chemickým úpravám. Existuje viacero štúdií zaoberajúcich sa úpravou lignínu pre potreby jeho valorizácie. Táto práca sa zameriava na úpravu lignínu prostredníctvom jeho rozpúšťania v organických rozpúšťadlách a stanovenie lignínového popola použiteľného v ďalších aplikáciách. Na rozpúšťanie lignínu sa použil roztok etanolu, metanolu alebo acetónu pri miernych podmienkach. Ako najefektívnejšie sa javilo použitie acetónu, kde obsah popola lignínu po rozpúšťaní pri testovaných podmienkach predstavoval najvyššiu hodnotu (13,7 – 14,2 %). Tento výsledok predpokladá, že do filtrátu prechádzalo najviac organických látok v prípade použitia acetónu, čo spôsobilo zakonzentrovanie popola po úprave lignínu. Neupravený lignínový popol obsahoval viac ako 60 % SiO_2 z celkového obsahu stanovených oxidov.

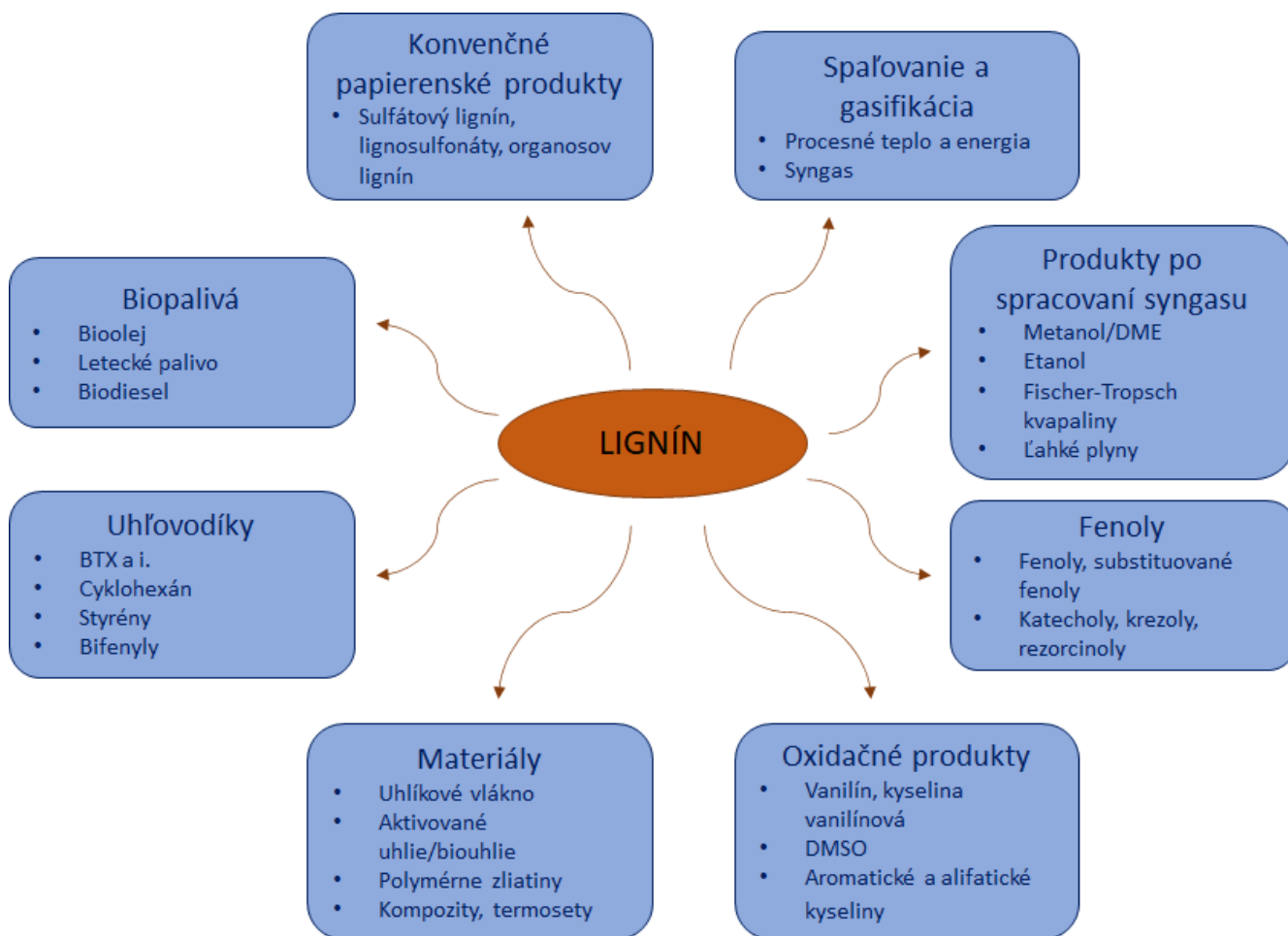
Kľúčové slová: lignín, popol, rozpúšťanie, predúprava, charakterizácia

Úvod

Lignocelulózovú biomasu (LCB) je možné využiť na produkciu biopalív a mnohých ďalších látok s vyššou pridanou hodnotou. Celulózu a hemicelulózu, polysacharidy prítomné v biomase, je možné transformovať na bioetanol, biobutanol alebo iné fermentačné produkty prostredníctvom rôznych biologických dráh. Taktiež môžu byť transformované prostredníctvom termochemického procesu na chemikálie na báze furánu alebo organické kyseliny¹. Lignocelulózovú biomasu tvorí, okrem hemicelulózy a celulózy, aj lignín, v rôznom pomere vzhľadom na zdroj biomasy². Lignín je v biomase zastúpený v množstve 10 – 30 %, v závislosti od druhu lignocelulózovej biomasy^{3,4,5}.

Lignín je prírodný polymér amorfnej štruktúry zložený z fenypropánových derivátov, ktorého molekula je tvorená tromi hydroxycinamyl alkoholmi (p-kumaryl, koniferyl, sinapyl alkohol) alebo monolignolmi. Doteraz nebol definovaný ako konkrétna zlúčenina. V skutočnosti je to skupina prírodných fenolových polymérov s rôznym zložením a vzájomnými prepojeniami^{3,6}.

V procesoch biologickej konverzie biomasy vykazuje lignín značný inhibičný vplyv – bráni prístupu celuláz k celulóze, znižuje aktivitu enzýmov ich viazaním, čím sa zachováva odolnosť a nerozpustnosť LCB^{1,2}. Biomasu je preto potrebné pred samotným procesom predupraviť, aby sa uvoľnili jednotlivé zložky biomasy a prebehla efektívna konverzia na žiadané produkty. V procesoch predúpravy LCB ostáva oddelený lignín častokrát odpadovým materiálom, ktorý sa spaľuje za účelom produkcie energie. Lignín má však potenciál ako alternatívny zdroj pre produkciu platformy chemikálií (obrázok 1), ktoré sa za normálnych okolností vyrábajú z ropy a jej produktov⁷.



Obrázok 1: Schematické znázornenie potenciálnych možností valorizácie lignínu⁸.

Za posledných niekoľko dekád vzrástol záujem o valorizáciu lignínu, ktorý je v obrovskom množstve kontinuálne produkován ako vedľajší produkt v celulóзовom priemysle a v biorafinériách. Vzrastajúci dopyt po produkcii bio-materiálov a bio-chemikálií napomohol vzrastajúcemu záujmu o lignín ako o obnoviteľný a trvalo udržateľný zdroj pre výrobu bio-produktov. Valorizácia lignínu preto môže podporiť rozvíjajúcu sa zelenú ekonomiku a uľahčiť rozvoj udržateľného ekologického prostredia.

V súvislosti s valorizáciou lignínu je možné rozdeliť aktuálne metódy využitia lignínu do dvoch skupín: 1) využitie lignínu ako makromolekuly pre vývoj nových bio-materiálov a 2) fragmentácia lignínu na fenolické a iné aromatické zlúčeniny pre produkciu chemikálií⁹. V biorafinériách sa však valorizácia lignínu vyskytuje len zriedka. Dôvodom je jeho odolnosť voči fyzikálnym a chemickým úpravám. Jeho depolymerizácia na monofenoly je síce teoreticky možná, no energeticky náročná; vyžadujú sa vysoké teploty a tlaky. V dôsledku zvýšenia možnosti využitia lignínu je potrebné vyvinúť vhodný technologicko-ekonomický proces uplatniteľný v praxi¹⁰.

Existuje viacero možností predúpravy lignínu, ktoré je možné využiť v procese valorizácie lignínu. Predúprava lignínu v tomto výskume sa zameriava na využitie rozpúšťania lignínu v organických rozpúšťadlách (roztok etanolu, metanolu alebo acetónu). Po takejto predúprave lignínu sa predpokladá prechod organických látok do rozpúšťadla a zároveň zakonzentrovanie popola v tuhom podiele po rozpúšťaní, čo môže byť prospešné pre využitie lignínového popola v ďalších aplikáciách. Rozpúšťanie lignínu sa javí ako najdostupnejší a najekonomickejší proces pre jeho prípadnú komerčnú valorizáciu.

Popol z lignínu je možné využiť vo viacerých aplikáciách, napr. ako hnojivo, výplne baní, prídavok do cementu a betónu alebo ako súčasť stavebného materiálu. Na Slovensku sa ponúka možnosť využívania popola z lignínu v cementárňach a tehelnách, ktoré sú schopné zakomponovať lignínový popol ako bio-zložku v ich koncových produktoch.

Materiál a metódy

V práci boli použité rozpúšťadlá – acetón p.a. (Centralchem, s.r.o.), etanol a metanol (oba s čistotou 99,9 %) poskytnuté z výrobných závodov skupiny Envien Group. V celej práci sa používal a analyzoval hydrolýzny pšeničný lignín. Používaná vzorka lignínu sa pred použitím vysušila a pomlela.

Charakterizácia lignínu

Lignín bol charakterizovaný v súlade s akreditovanými metódami. Spalné teplo a výhrevnosť boli stanovené metódou EN 14 918 (kalorimetricky v tlakovej nádobe, ktorá bola kalibrovaná spálením certifikovanej kyseliny benzoovej). Jednotlivé prvky lignínu (celkový uhlík, celkový vodík a dusík) boli stanovené elementárnou analýzou na prístroji s tepelno-vodivostným detektorom v inertnom plyne s následným dopočítaním hodnoty pre celkový kyslík. Stanovovaná bola aj celková síra metódou STN 441 379. Obsah sušiny bol stanovený na sušinových váhach. Na celú plochu misky sa rozprestrel približne 1 g vzorky a nechal sušiť do konštantnej hmotnosti pri teplote 105 °C. Obsah sušiny sa po skončení merania odčítal z meracieho zariadenia.

Stanovenie popola

Popol sa stanovil vázkovou metódou po spopolnení vzorky za ustanovených podmienok. Spaľovací téglík sa vyžíhal v mufľovej peci pri 650 °C, 30 min., nechal vychlaďiť v exikátore do konštantnej hmotnosti a následne sa odmerala jeho hmotnosť m_0 v g. Do téglíka sa navážil približne 1 g vzorky a zapísala sa hmotnosť m_1 v g. Spaľovací téglík sa vložil do mufľovej pece a žíhal 3 hod. pri 650 °C. Téglík sa po spaľovaní nechal vychladnúť v exikátore a odvážil s popolom (m_2 v g). Obsah popola sa vypočítal ako % hm. podľa vzorca:

$$\% \text{ hm.} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} * 100$$

Rozpúšťanie lignínu v organických rozpúšťadlách

Pre rozpúšťanie lignínu sa zvolili tri rozpúšťadlá, ktoré vychádzajúc z predchádzajúcich skúseností patria medzi rozpúšťadlá vhodné pre rozpúšťanie lignínu, a to acetón, etanol a metanol. Na rozpúšťanie sa použili 60 % hm. roztoky. Experiment prebiehal v uzavretom digestore. Do banky sa navážilo 20 g lignínu, pridalo 350 ml daného roztoku rozpúšťadla a nechalo miešať za nižšie uvedených podmienok.

Podmienky miešania:

- Teplota – laboratórna teplota (19 – 20 °C), alternatívne teplota varu (62 – 67 °C)
- Doba miešania – 9 hod., alternatívne 18 hod.
- Intenzita miešania – 270 rpm

V prípade zvýšenej teploty sa na miešadle nastavila teplota platne tak, aby prebiehal var rozpúšťadla (62 – 67 °C). Po uplynutí doby miešania sa vzorka prefiltrovala. Tekutý podiel sa uchoval pre ďalšie analýzy, tuhý podiel sa vysušil v sušiarňi (2 hod., 105 °C). Po vysušení sa zmeral obsah sušiny a stanovilo sa množstvo popola podľa vyššie uvedených postupov. Označenie vzoriek v laboratórnych pokusoch je vysvetlené v tabuľke 1.

Tabuľka 1: Označenie vzoriek lignínu v laboratórnom experimente jeho predúpravy pomocou vybraných rozpúšťadiel

Vzorka	Podmienky			Vzorka	Podmienky		
	Použité rozpúšťadlo	Skutočná teplota (°C)	Doba miešania (h)		Použité rozpúšťadlo	Skutočná teplota (°C)	Doba miešania (h)
E20_9	etanol	20	9 h	A20_9	acetón	20	9 h
E60_9	etanol	67	9 h	A60_9	acetón	62	9 h
E20_18	etanol	19	18 h	A20_18	acetón	20	18 h
E60_18	etanol	65	18 h	A60_18	acetón	62	18 h
M20_9	metanol	20	9 h	M20_18	metanol	19	18 h
M60_9	metanol	62	9 h	M60_18	metanol	62	18 h

Výsledky a diskusia

Pre výskumné účely sa v tejto práci používal hydrolyzný pšeničný lignín. Vzorka lignínu pred úpravou obsahovala nižší počiatočný obsah sušiny – 60,4 %. Preto bola vzorka lignínu dosušená až na priemernú hodnotu sušiny 95,6 % (porovnanie s literatúrou: 91,9 – 98,9 %¹³). Následne sa vykonala elementárna charakterizácia lignínu (tabuľka 2) vzťahnutá na bezvodú vzorku. Porovnaním analyzovaných hodnôt s dostupnými hodnotami pre rôzne typy lignínu sme zistili zvýšenú prítomnosť dusíka, pričom namerané hodnoty ostatných prvkov korešpondovali s literárnymi hodnotami (porovnaj tabuľka 2).

Kalorimetricky sa namerali hodnoty spalného tepla (21,57 MJ/kg) a výhrevnosti pšeničného lignínu (20,26 MJ/kg) pre bezvodú vzorku. V porovnaní s priemernou výhrevnosťou pre iné typy lignínu uvedené v literatúre (22,2 – 28,5 MJ/kg¹¹), to predstavuje o 9 – 29 % nižšiu hodnotu.

Tabuľka 2: Elementárna analýza a zloženie pšeničného lignínu (priemerné hodnoty) pre bezvodú vzorku.

Vzorka	Popol (%)	Celková síra (%)	Celkový uhlík (%)	Celkový vodík (%)	Dusík (%)	Kyslík (vyp.) (%)
Pšeničný lignín (ZE21)	9,91	0,15	51,95	6,02	1,27	31,89
Literatúra	0,5 – 36,3 ¹³	0,1 – 6,3 ¹²	42 – 66,3 ¹²	3,4 – 6,0 ¹²	0 – 0,2 ¹²	28,0 – 47,7 ¹²

Analýza lignínového popola

Na Slovensku pripadalo do úvahy poskytovať lignínový popol cementárňam a tehelniar, ktoré by ho mohli primiešavať vo výrobnom procese do svojich konečných produktov, čím by prispeli k podpore rozvoja zelenej ekonomiky. Vhodnosť lignínového popola pre spomínané účely sa preto overila v nasledujúcej kvantitatívnej analýze a porovnala so zložením cementu a popola zo pšeničnej slamy (tabuľka 3). Popol získaný zo slamy obilia má pozitívny účinok na pevnosť malty a už pri nahradení 15 % OPC (obyčajný portlandský cement) s 15 % PPS (popol pšeničnej slamy) sa zvýšila pevnosť v tlaku aj UPV (ultrasonic pulse velocity) oproti kontrole (100 % OPC)¹⁴. Lignínový popol skúmaný v práci mal zloženie podobné popolu pšeničnej slamy (PPS), pričom z celkového zloženia popola obsahoval voči OPC vyššie množstvo SiO₂ (62,8 %), čo je však menej ako obsahoval PPS (74,23 %). Oproti obvyčajnému portlandskému cementu, mal lignínový popol výrazne nižší obsah CaO (9,13 %), čo vyžaduje pri prídavku lignínového popola do cementu optimalizáciu jeho množstva. Môžeme však povedať, že použitie skúmaného lignínového popola do OPC je vhodnejšie ako použitie PPS. Po preskúmaní zloženia lignínového popola z hľadiska prvkov a zlúčenín obsiahnutých v ňom, existuje možnosť, že bude využiteľný aj ako súčasť hnojiva.

Tabuľka 3: Kvantitatívne stanovenie popola po spálení lignínu v kotli s fluidizovaným lôžkom v porovnaní s obyčajným portlandským cementom (OPC) a popolom pšeničnej slamy (PPS)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O
OPC ¹⁴	18,41	5,60	3,00	66,81	1,38	2,81	0,49
PPS ¹⁴	74,23	1,34	4,46	6,68	-	2,16	6,69
Lignínový popol (ZE21)	62,80	7,01	2,73	9,13	6,48	0,67	4,14

Stanovenie množstva popola po rozpúšťaní lignínu

Rozpúšťaním lignínu vo vybraných organických rozpúšťadlách sme predpokladali prechod časti organickej fázy do rozpúšťadla a tým zakoncentrovanie lignínového popola v tuhom podiele po rozpúšťaní. Vo všetkých prípadoch sa podarilo popol v ligníne zakoncentrovať (tabuľka 4); zakoncentrovanie popola bolo v rozmedzí 12 – 43 % v porovnaní s pôvodným obsahom popola v ligníne.

Tabuľka 4: Stanovenie obsahu popola v ligníne po jeho rozpúšťaní vo vybraných rozpúšťadlách

Vzorka	Obsah popola (%)	Vzorka	Obsah popola (%)
E20_9	11,80	E20_18	12,14
E60_9	12,76	E60_18	12,59
A20_9	14,26	A20_18	13,92
A60_9	14,00	A60_18	13,74
M20_9	11,24	M20_18	11,20
M60_9	11,40	M60_18	11,15

Najnižší obsah popola v tuhom podiele po rozpúšťaní lignínu bol zaznamenaný vo vzorkách, kde sa ako rozpúšťadlo použil metanol, a to nezávisle od testovaných podmienok. Hodnota popola v týchto prípadoch stúpala len o 1,2 – 1,5 %, čo predstavuje zakoncentrovanie popola v rozmedzí 12 – 15 %. Najvyšší obsah popola sa naopak dosiahol vo vzorkách tuhého podielu po rozpúšťaní lignínu v prípade použitia acetónu ako rozpúšťadla pre všetky testované podmienky, kde obsah popola dosahoval hodnoty 13,7 – 14,2 %. V týchto prípadoch sa dosiahlo 38 – 43 % zakoncentrovanie popola v tuhom podiele v porovnaní s obsahom popola v ligníne pred rozpúšťaním. Z porovnaní výsledkov rôznych testovaných podmienok sme zistili, že predĺžením doby kontaktu s rozpúšťadlom sa výrazne nezvýšil obsah popola vo vzorkách po rozpúšťaní, dokonca vo väčšine prípadov obsah popola klesol o 0,04 – 0,3 %. Výnimkou bolo použitie etanolu ako rozpúšťadla a miešanie pri laboratórnej teplote, kde predĺžením doby miešania vzrástol obsah popola v tuhom podiele po rozpúšťaní o 0,3 %.

Zvýšenie teploty z laboratórnej na teplotu varu (67 °C) výraznejšie vplývalo len na vzorku E60_9, kedy sa obsah popola v tuhom podiele po rozpúšťaní zvýšil o približne 1 % v porovnaní so vzorkou E20_9, kde bola použitá laboratórna teplota. Pri predĺžení doby miešania na 18 hodín, a použití etanolu ako rozpúšťadla, sa zvýšením teploty z laboratórnej na teplotu varu (65 °C) zvýšil obsah popola v tuhom podiele po rozpúšťaní len o 0,4 % (vzorky E20_18 a E60_18). V ostatných prípadoch sa indikovala teplota varu 62 °C, ktorá nemala výrazný vplyv na obsah popola v tuhom podiele lignínu po rozpúšťaní; obsah popola v týchto vzorkách klesol, resp. stúpol o 0,1 – 0,2 %. Z experimentu vyplynulo, že pre rozpúšťanie lignínu je najvhodnejšie použiť ako rozpúšťadlo acetón, pri ktorom sa dosahujú najvyššie hodnoty obsahu popola vo vzorkách tuhého podielu lignínu po rozpúšťaní, a kde je prechod organických látok do rozpúšťadla pri testovaných podmienkach najvýraznejší.

Záver

V práci bola vykonaná základná analýza hydrolýzneho pšeničného lignínu, s ktorým sa pracovalo počas všetkých testovaní. Kvantitatívna analýza lignínového popola preukázala prítomnosť viac ako 50 % SiO_2 z celkového obsahu stanovených oxidov. Lignínový popol má na Slovensku potenciál jeho využitia v cementárňach alebo tehelniciach ako bio-zložka v ich konečných produktoch (napr. cement). Kvantitatívnou analýzou popola sa tiež zistilo, že lignínový popol obsahuje výrazne nižší podiel CaO a výrazne vyšší podiel SiO_2 oproti cementu, čo by vyžadovalo optimalizáciu jeho pridávania do cementu. V porovnaní s popolom pšeničnej slamy mal lignínový popol vhodnejšie zloženie pre prídavok do cementu, pričom 15%-ná náhrada obyčajného portlandského cementu (OPC) za popol pšeničnej slamy, zvýšila pevnosť v tlaku aj UPV (ultrasonic pulse velocity) oproti kontrole (100 % OPC)¹⁴. Pozitívny účinok popola na kvalitu cementu zvyrazňuje jeho možnosť využívania v tomto produkte.

Rozpúšťaním lignínu vo vybraných organických rozpúšťadlách sa zakonzentroval podiel popola v tuhej časti lignínu po rozpúšťaní o 12 – 43 %. Najväčšie zakonzentrovanie popola po rozpúšťaní lignínu sa zaznamenalo pri použití acetónu ako rozpúšťadla a to 38 – 43 %. Popol v tuhom podiele po rozpúšťaní stúpol v priemere o 26 %.

Zoznam skratiek

LCB	lignocelulózová biomasa
OPC	obyčajný portlandský cement
PPS	popol pšeničnej slamy
ZE21	Združenie Energy 21
UPV	ultrasonic pulse velocity

Pod'akovanie

Tento výskum je financovaný z prostriedkov Agentúry na podporu výskumu a vývoja (APVV) pod registračným číslom: APVV-18-0255.

Literatúra

1. Yoo C. G., Meng X., Pu Y., Ragauskas A. J.: The critical role of lignin in lignocellulosic biomass conversion and recent pretreatment strategies: A comprehensive review. *Bioresource Technology*, vol. 301 (2020).
2. Narayanaswamy N., Dheeran P., Verma S., Kumar S.: Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Enzymatic Saccharification. Fang Z. (eds) *Pretreatment Techniques for Biofuels and Biorefineries*. Green Energy and Technology. Springer, Berlin, Heidelberg (2013).
3. Lu Y., Lu Y.C., Hu H.-Q., Xie F.-J., Wei X.-Y., Fan X. Structural Characterization of Lignin and Its Degradation Products with Spectroscopic Methods, *Journal of Spectroscopy*, vol. 2017 (2017).
4. Watkins D., Nuruddin M., Hosur M., Tcherbi-Narteh A., Jeelani S.: Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 4, iss. 1, pp. 26 – 32 (2015).
5. Azadfar M., Gao A. H., Bule M. V., Chen S.: Structural characterization of lignin: A potential source of antioxidants guaiacol and 4-vinylguaiacol. *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 75, pp. 58 – 66 (2015).
6. Graffar S. H., Fan M.: Lignin in straw and its applications as an adhesive. *Int. Jour Adhesion & Adhesives*, vol. 48, pp. 92 – 101 (2014).
7. Wang Y., Meng X., Jeong K., Li S., Leem G., Kim K. H., Pu Y., Ragauskas A. J., Yoo C. G.: Investigation of a Lignin-Based Deep Eutectic Solvent Using p-Hydroxybenzoic Acid for Efficient Woody Biomass Conversion, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 8, iss. 33 (2020).

8. Amezcua-Allieri M.A., Aburto J.: Conversion of Lignin to Heat and Power, Chemicals or Fuels into the Transition Energy Strategy, Lignin - Trends and Applications, Matheus Poletto, IntechOpen, 2017.
9. Sun R.-C., Samec J. S. M., Ragauskas A. J.: Preface to Special Issue of ChemSusChem on Lignin Valorization: From Theory to Practice ChemSusChem, vol. 13, iss. 17 (2020).
10. Goldmann Valdes, W. M., Anthonykutti J. M., Ahola J., Komulainen S., Hiltunen S., Kantola A., Telkki V. V., Tanskanen J.: Effect of Process Variables on the Solvolysis Depolymerization of Pine Kraft Lignin. Waste and Biomass Valorization, vol. 11, pp. 3195 – 3206 (2020).
11. Demirbas A., 2017, Higher heating values of lignin types from wood and non-wood lignocellulosic biomasses. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, vol. 39, iss.6, pp. 592 – 598 (2015).
12. The University of Tennessee, Knoxville, Chemical and Biomolecular Engineering, Elemental analysis of lignin (http://biorefinery.utk.edu/technical_reviews/Lignin%20to%20biofuels-97.pdf) [citované dňa 14.12.2020].
13. Sameni J., Krigstin S., Rosa D., Leao A., Sain M.: Thermal Characteristics of Lignin Residue from Industrial Processes. Bioresources, vol. 9, iss. 1, pp. 725 – 737 (2014).
14. Goyal A., Hattori K., Hidehiko O., Monika G., Anwar A., Ashraf M.T., Mandula: Synergic Effect of Wheat Straw Ash and Rice-Husk Ash on Strength Properties of Mortar. Journal of Applied Sciences, vol. 7, iss. 21, pp. 3256 – 3261 (2007).

Lignin pretreatment by dissolving in organic solvents and lignin ash characterization

Valentína KAFKOVÁ, Mária HOLÍČKOVÁ*, Petra ONDREJÍČKOVÁ

ENVIEN Group, Trnavská cesta 1033, 920 41 Leopoldov, Slovakia

e-mail: holickova@enviengroup.eu

*corresponding author

Abstract

Lignin is produced as a waste product in the industrial production of paper or cellulosic ethanol. Lignin shows significant resistance to physical and chemical treatment in lignocellulosic biomass treatment process. Several studies dealing with the lignin treatment for its valorisation have been published. This study focuses on the lignin treatment process by means of dissolving in organic solvents and the determination of lignin ash which may be used in other applications. Solution of methanol, ethanol and acetone under the mild conditions were used to the lignin dissolving. Acetone solution appeared to be the most effective as we found out the highest ash content after lignin dissolving under the tested conditions. This result assumes that the most organic compound passed into the filtrate when acetone was used as solvent causing lignin ash concentration after lignin treatment. Untreated lignin ash contained more than 60 % of SiO₂ of total determined oxides.

Keywords: lignin, lignin ash, dissolving, pre-treatment, characterization

Predikce možnosti opakovaného použití aluminu pro odstraňování fosforečnanů z roztoků v dynamickém kolonovém uspořádání

**Eva MIŠTOVÁ, Miroslav ŠTEFANOV, Quynh Trang NGUYENOVÁ,
Helena PARŠCHOVÁ, Luděk JELÍNEK**

*Ústav energetiky, Fakulta technologie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-
technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6*

e-mail: eva.mistova@vscht.cz

Souhrn

Cílem experimentů, popsaných v článku, je predikce základních chemických a sorpčních vlastností anorganického sorbentu na bázi γ -aluminu (Alcoa DD-2) při odstraňování fosforečnanů z vodných roztoků tak, aby byly optimalizovány všechny parametry, které by umožnily použití sorbentu opakovaně v kolonovém dynamickém uspořádání. Pro použití v kolonách byl zvolen sorbent o velikosti částic 500 – 600 μm , pro regeneraci byl vybrán roztok hydroxidu sodného o koncentraci 0,5 mol/l a pro kondicionaci roztok volného CO_2 v demineralizované vodě, kdy docházelo k nejnižším ztrátám sorbentu. Sorpci fosforečnanů nejvíce ovlivňuje hodnota pH vstupního roztoku a přítomnost vápenatých a hořečnatých iontů. Množství zachycených fosforečnanů bylo 28 mg/g z roztoků o vstupním pH 5 a 6, s rostoucím pH se zachycené množství snižovalo. V přítomnosti vápenatých a hořečnatých iontů a vstupním pH 7 byla sorpční účinnost 27 mg/g, respektive 34 mg/g. Pokud byly fosforečnany přidány do pitné vody, byla sorpční účinnost až 42 mg/g. Maximální sorpční účinnost byla zjištěna pomocí sorpčních izoterm v demineralizované a v pitné vodě, rovnováha se ustálila na hodnotách 73 mg/g respektive 90 mg/g.

Klíčová slova: anorganický sorbent; alumina; fosforečnany; sorpce;

Úvod

V roce 2018 bylo celosvětově vytěženo 249 milionů tun fosfátové rudy a v roce 2019 pak 240 milionů tun fosfátové rudy¹. Světové zásoby fosfátové rudy jsou na Zemi rozloženy nerovnoměrně. Hlavní země obstarávající bezmála veškerou produkci jsou Čína, USA a Maroko. Čínská těžba je věnována především domácímu trhu. Maroko je největším světovým vývozcem fosfátové rudy a dle odhadů se na jeho území nachází kolem (prozatím nevyužitých) 40 % světových zásob. Přibližně 90 % fosfátové horniny získávané celosvětově je určeno pro výrobu potravin, zbytek je určen pro průmyslové aplikace^{2,3,4}. Světově dostupné rezervy fosfátové rudy mohou být při stávající spotřebě zcela vytěženy už koncem tohoto století. Je možné, že tou dobou se zalidnění dostane do takzvaného vrcholu^{5,6,7}, kdy už nebude možné populaci udržitelně zásobovat potravinami.

Kromě fosfátové rudy, jako další zdroj fosforu, připadají v úvahu odpadní vody, kejdy hospodářských zvířat, separovaná moč, čistírenský kal a dnové sedimenty^{8,9}.

Odstraňování fosforu z odpadních nebo povrchových vod, kam se převážně fosfor dostává ze zemědělské činnosti, se jeví jako možný zdroj fosforu, pokud ovšem zvolená technologie umožní jeho znovupoužití. Zároveň se tím může částečně řešit problém eutrofizace povrchových vod^{10,11}.

Používané separační technologie^{12,13} jsou převážně založeny na srážení fosforečnanů, které se většinou používá před konvenčním biologickým čištěním komunálních odpadních vod. Používají se především železité, železnaté nebo hlinité soli (tvorba málo rozpustných FePO_4 resp. AlPO_4), hydroxid vápenatý (tvorba hydroxyapatitu $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) a hořečnaté ionty (tvorba struvitu $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)^{14,15}, následují adsorpční procesy na nejrůznějších sorbentech¹⁶⁻²¹ nebo ionexové technologie²².

Hlavním cílem této práce bylo zjistit, za jakých podmínek bude možné použít sorbent Alcoa DD-2 pro odstraňování fosforečnanů z roztoků tj. vhodné pH roztoků, vliv složení roztoků, dále byly zjišťovány základní chemické a mechanické vlastnosti sorbentu tak, aby bylo možné predikovat jeho znovupoužití, například pro systém sorpce a desorpce v kolonovém uspořádání.

Experimentální část

Pro všechny experimenty byl použit anorganický sorbent na bázi aluminu **Alcoa DD-2** (*Alcoa Industrial Chemicals Vidalia Works*); je to bílý granulovaný sorbent s měrným povrchem $250 \text{ m}^2/\text{g}$, objemem pórů $0,395 \text{ cm}^3/\text{g}$, procentuální porozitou 56,2 % a hustotou $620 - 830 \text{ kg/m}^3$. Zastoupení hlavních složek sorbentu [% hm.]: 92,2 % Al_2O_3 ; 0,90 % Na_2O ; 0,08 % Fe_2O_3 ; 0,09 % SiO_2 .

Chemická stabilita sorbentu v kyselinách a hydroxidech

Měření chemické stability sorbentu probíhalo v uzavíratelných plastových nádobkách s roztoky HCl , H_2SO_4 o koncentracích 0,5; 0,25 a 0,1 mol/l, roztokem H_2CO_3^* , který byl připraven sycením CO_2 v demineralizované vodě a s roztokem NaOH o koncentraci 1,0 a 0,5 mol/l.

Do nádob s daným roztokem o objemu 250 ml byl přidán 1 g sorbentu a směs byla třepána na třepačce Unimax 1010 (*Heidolph*) s frekvencí 250 kmitů za minutu. V časových intervalech (tabulka 1) byly odebírány vzorky, ve kterých byl pomocí ICP-OES Optima 2000DV (*Perkin Elmer Instruments*) a iCAP 740 (*Thermo Scientific*) stanoven obsah hliníku. Doba kontaktu byla zvolena tak, aby korespondovala s časem předúpravy (kondicionace/protonizace) a případné doby regenerace sorbentu.

Tabulka 1: Intervaly odběrů vzorků roztoků pro stanovení stability sorbentu v kyselinách a hydroxidech [min]

$\text{HCl} / \text{H}_2\text{SO}_4$	5	10	15	20	30	40	50	60
H_2CO_3^*	15	30	45	60	120	180	240	300
NaOH	30	60	120	180	240	300	360	

U sorbentu byla dále provedena síťová analýza dodaného a použitého sorbentu pomocí sady sít AS 200 (*Retsch*) o velikosti ok 40, 80, 100, 300, 400 a 500 μm . Doba síťování byla 20 minut, jednotlivé frakce byly zváženy na analytických váhách Precisa 240 A (*PAG OERLIKON AG Zurich*) a bylo vypočteno procentuální zastoupení příslušných frakcí.

Vsádkové rovnovážné experimenty

Předúprava sorbentu

Pro experimenty byla použita alumina o velikosti 500 – 600 μm , tato frakce byla získána síťováním sorbentu v suchém stavu. Odebraná frakce byla zdekantována pomocí demineralizované vody. 50 ml sorbentu bylo převedeno do skleněné kolony s fritou a v prvním kroku bylo pro úpravu sorbentu použito 500 ml roztoku NaOH o koncentraci 0,5 mol/l při specifickém kolonovém zatížení $5 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ (EBCT 0,2 h), po vytěsnění zbytků roztoku hydroxidu demineralizovanou vodou (10 kolonových objemů) s rychlým průtokem ($25 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$) byla alumina následně kondicionována roztokem volného CO_2 v demineralizované vodě (20 kolonových objemů) nebo roztokem kyseliny chlorovodíkové (2,5 kolonového objemu o koncentraci 0,1 mol/l) rychlostí $5 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$. Přebytky kondicionačních roztoků byly ze sorbentu vytěsněny rychlým promytím sorbentu demineralizovanou vodou (cca 10 kolonových objemů). Sorbent byl poté vyjmut z kolony a vysušen při laboratorní teplotě.

Vliv pH pracovního roztoku na sorpci fosforečnanů

Byly připraveny modelové pracovní roztoky o objemu 250 ml a o koncentraci fosforečnanů 200 mg/l (2,1 mmol/l KH_2PO_4 p.a.). Vstupní pH roztoků v PE vzorkovnicích bylo upraveno na hodnoty 5, 6, 7 a 8 pomocí roztoků NaOH a HCl. K připraveným roztokům se přidal 1 g předupraveného sorbentu. Vzorkovnice se směsí sorbentu a pracovního roztoku se poté ihned umístily do třepačky a v časových intervalech 1; 2; 4; 6; 24; 48; 72; 96 a 168 hodin se měřily změny pH jednotlivých roztoků a provedly se odběry vzorků pro analýzy.

Vliv doprovodných iontů na sorpci fosforečnanů

A) Byly připraveny modelové pracovní roztoky z demineralizované vody o objemu 250 ml a o koncentraci fosforečnanů 200 mg/l (2,1 mmol/l KH_2PO_4 p.a.) s koncentrací doprovodných iontů (sírany/dusičnanů) 0 – 25 mmol/l. Roztoky byly upraveny na pH 7. Do všech roztoků byl přidán 1 g suché předupravené aluminu Alcoa DD-2. Směs byla třepána na třepačce a v časových intervalech 0,25; 0,5; 1; 2; 4; 6; 24; 48 a 72 hodin bylo měřeno pH a ze všech roztoků byly odebrány vzorky pro analýzy.

B) Pracovní roztok z pitné vody (pražský vodovodní řad – analýza základních parametrů je v tabulce 2) o objemu 250 ml a o koncentraci fosforečnanů 200 mg/l byl upraven na vstupní pH 7. Po přidání 1 g předupraveného sorbentu (po úpravě roztokem H_2CO_3^*) byla směs umístěna na třepačku a v časových intervalech 0,25; 0,5; 1; 2; 4; 6; 24; 48 a 72 hodin bylo měřeno pH a byly odebrány vzorky pro analýzy.

Tabulka 2: Základní parametry použitého roztoku pitné vody

Měrná elektrická vodivost	430 $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	7,75
Cl^-	23 mg/l	Ca	45 mg/l
SO_4^{2-}	48 mg/l	Mg	9,3 mg/l
NO_3^-	12 mg/l	K	3,5 mg/l
PO_4^{3-}	$\leq 0,1$ mg/l	Na	12 mg/l

Sorpční izotermy

Pro měření sorpčních izoterm byly připraveny pracovní roztoky o objemu 250 ml a o koncentracích fosforečnanů 100, 200, 500, 800, 1000, 1500 a 2000 mg/l. Po změření vstupního pH se do roztoků přidal 1 g aluminu (po úpravě roztokem H_2CO_3^*). Směsi se poté ihned umístily do třepačky. Po 96 hodinách od přidání aluminu se změnilo výstupní pH roztoků a provedl odběr výstupů pro analýzu.

Analytická stanovení

Stanovení orthofosforečnanů bylo prováděno spektrofotometrickou metodou na přístroji CE2041 (Cecil Instruments) při vlnové délce 690 nm za použití směsného činidla²³. Metoda stanovení fosforečnanů byla optimalizována pro koncentrace od 1 do 10 mg/l viz práce²⁴. K 25 ml vzorku se přidaly 3 ml právě připraveného směsného činidla a po promíchání se nechala směs 15 minut stát. V 15. minutě od přidání směsného činidla byla na spektrofotometru měřena absorbance v 3 cm kyvetě při vlnové délce 690 nm. Od absorbancí kalibračních roztoků a odebraných vzorků se odečítala absorbance slepého stanovení.

Pro stanovení dalších aniontů (chloridy, sírany a dusičnany) byl použit iontový chromatograf ICS 1000 (DIONEX), pro stanovení kationtů byl použit atomový spektrofotometr SpectrAA 220 (Varian) a pro stanovení fosforu pak ICP-OES iCAP 740 (Thermo Scientific).

Výpočty

Množství zachyceného fosforečnanu na sorbentu

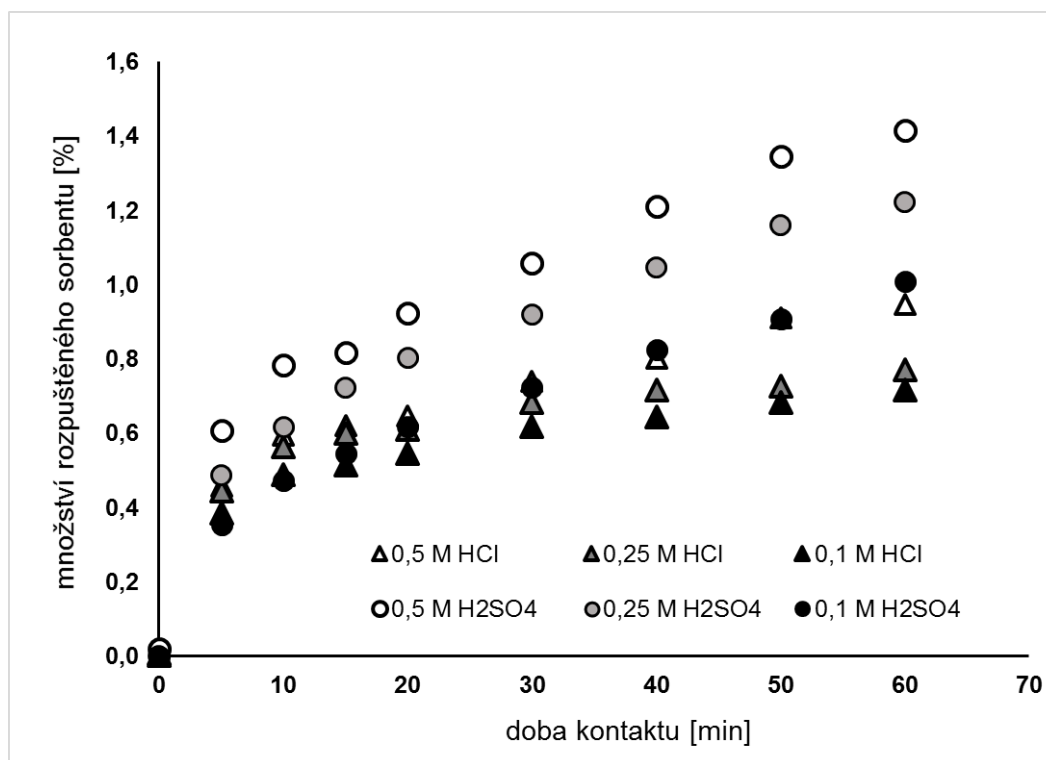
$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_n) \cdot V}{m} \quad [\text{mg/g}]$$

- q množství zachyceného fosforečnanu na sorbentu [mg/g]
 ρ_0 koncentrace fosforečnanů ve vstupním roztoku [mg/l]
 ρ_n koncentrace fosforečnanů v n-tém vzorku [mg/l]
 m hmotnost sorbentu vloženého do vsádky [g]
 V objem vzorku [l]

Výsledky a diskuse

Chemická stabilita sorbentu v kyselinách a hydroxidech

Chemická stabilita sorbentu během jednotlivých pracovních fází má zásadní vliv na životnost sorbentu, a to především na jeho použití pro kolonové dynamické experimenty.



Obrázek 1: Stabilita sorbentu v roztocích kyseliny chlorovodíkové a sírové

Rozpustnost sorbentu se měřila pomocí vsádkových experimentů, kde maximální doba kontaktu sorbentu s roztokem kyseliny chlorovodíkové a sírové (obrázek 1) odpovídala předpokládané době protonizace (tj. 60 minut). Je patrné, že kyselina sírová rozpouští sorbent více, než stejná koncentrace kyseliny chlorovodíkové. Nejvyšší použitá koncentrace kyseliny chlorovodíkové (0,5 mol/l) rozpustí obdobné množství sorbentu jako nejnižší koncentrace kyseliny sírové (0,1 mol/l) tj. cca 1 %.

Při kontaktu sorbentu s nasyceným roztokem H_2CO_3^* bylo množství rozpuštěného sorbentu méně než 0,01 %, a to i po pěti hodinách kontaktu. Proto byla pro předúpravu sorbentu před vsádkovými rovnovážnými experimenty vybrána kyselina chlorovodíková o koncentraci 0,1 mol/l a nasycený roztok H_2CO_3^* .

Chemickou stabilitu sorbentu nejvíce ovlivnila doba kontaktu s hydroxidem sodným odpovídající době případné regenerace sorbentu. Hodnoty rozpouštění sorbentu po šesti hodinách kontaktu u obou použitých koncentrací NaOH přesáhly 4 % (tabulka 3).

Tabulka 3: Množství rozpuštěného sorbentu v roztoku NaOH [%]

Doba kontaktu [min]	NaOH	
	1 mol/l	0,5 mol/l
30	1,5	1,3
60	2,1	1,8
120	2,9	2,4
180	3,7	2,9
240	4,0	3,4
300	4,3	3,7
360	4,4	4,3

Vliv používání těchto roztoků na stabilitu sorbentu byl patrný z výsledků síťové analýzy původního a použitého sorbentu.

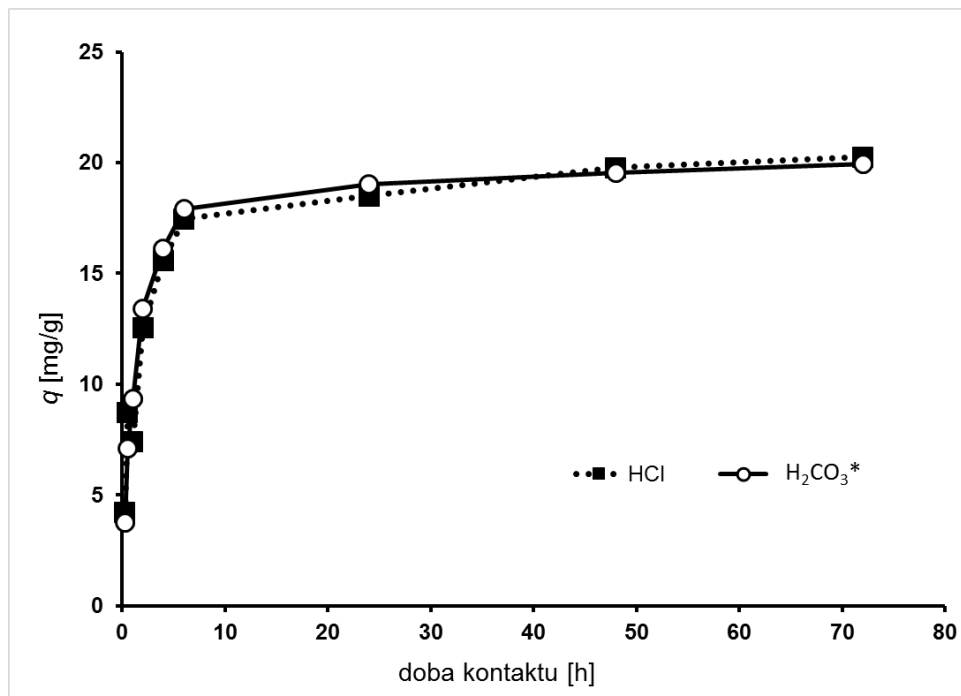
Původní nepoužitý sorbent byl odebrán ze zásobního balení a pro ověření změřen ve dvou vzorcích. Výsledkem této analýzy bylo, že největší podíl v původním sorbentu mají částice s velikostí zrn 400 μm , 300 μm a 500 μm , dohromady dávají přes 90 %. Zrna s velikostí pod 100 μm měla podíl pod 0,1 %. Podíl frakce 600 – 500 μm zde představuje asi jen 20 % z celkového množství.

Pro porovnání byla provedena síťová analýza použitého sorbentu, kdy původní velikost zrn sorbentu použitého v koloně byla 500 – 600 μm . Pokud by nedocházelo k rozpouštění sorbentu i po ukončení měření, byl by obsah původní frakce stejný jako na začátku. Výsledky ze síťové analýzy po ukončení 11. pracovního cyklu (protonizace: 0,25 mol/l HCl, 5 kolonových objemů, $s = 3 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$, regenerace: 1 mol/l NaOH, 20 kolonových objemů, $s = 3 \text{ m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$) vypovídají o tom, k čemu dochází u sorbentu během opakovaného použití sorbentu v koloně. Z původního 100 % obsahu frakce 600 – 500 μm zbývá 33 %. Po jedenácti sorpcích a regeneracích je nejvíce zastoupena frakce s velikostí zrn 400 a 500 μm . Zrna s velikostí pod 200 μm jsou zastoupeny minimálně, protože součástí cyklů je i vymývání prachového podílu, který by mohl zneprůchodnit fritu kolony (z původního objemu 10 ml zbylo po 11. cyklech cca 8,5 ml sorbentu).

Pro úpravu a případnou regeneraci byl na základě výsledků vybrán hydroxid sodný o koncentraci 0,5 mol/l. Při použití kyseliny chlorovodíkové se celkové množství rozpuštěného sorbentu pohybuje okolo hodnoty 5 % a při použití roztoku H_2CO_3^* je cca 4,3 %; u roztoku H_2CO_3^* je nevýhodou použití většího množství roztoku (20 kolonových objemů), které významně prodlužuje dobu úpravy sorbentu před sorpcí.

Vliv předúpravy sorbentu na sorpci fosforečnanů

Pro ověření vlivu použitého kondicionačního činidla na sorpci fosforečnanů byl použitý vzorek sorbentu po úpravě roztokem kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,1 mol/l a druhý vzorek nasyceným roztokem H_2CO_3^* . Naměřené výsledky (obrázek 2) dokládají, že průběh sorpce pro oba použité způsoby kondicionace je stejný, množství zachycených fosforečnanů se pohybuje kolem 20 mg/g.



Obrázek 2: Vliv kondicionačního činidla na sorpci fosforečnanů

Během experimentů byly měřeny i výstupní hodnoty pH, ty se během sorpce postupně zvyšovaly. Ze vstupní hodnoty 7 se pro roztoky obsahující aluminu upravenou HCl se po 24 hodinách hodnota pH postupně ustálila na pH 8 a u roztoků s aluminou aktivovanou nasyceným roztokem H_2CO_3^* došlo k ustálení při pH 8,5.

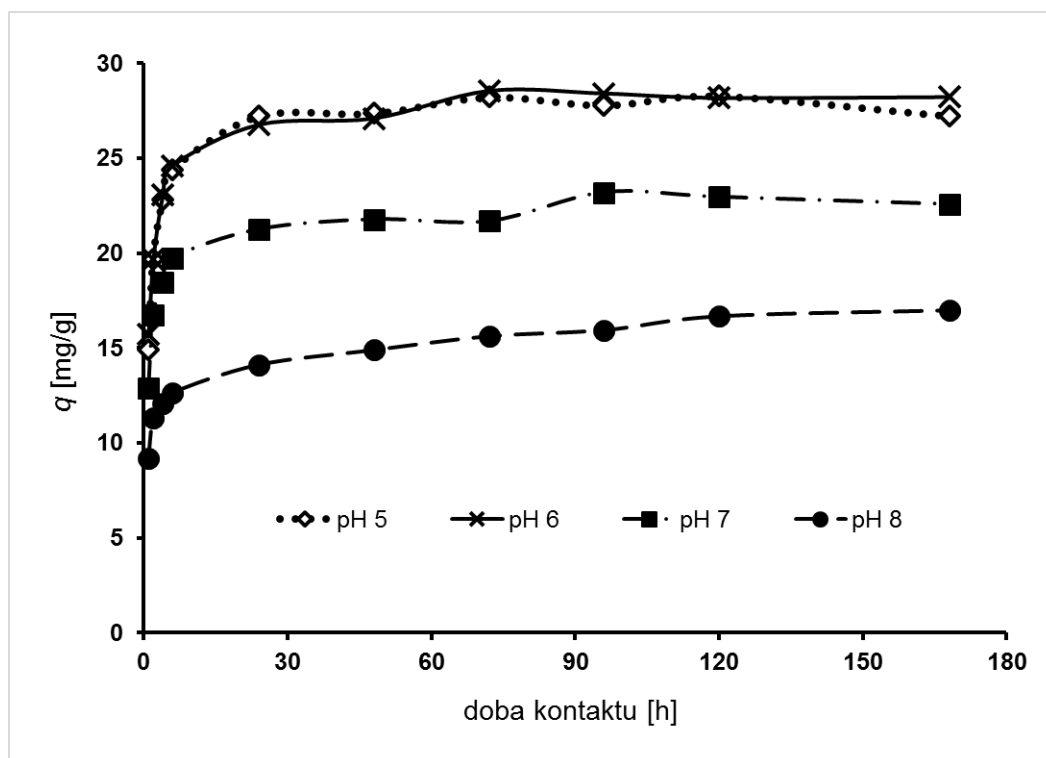
Na základě těchto výsledků byl sorbent pro další experimenty kondicionován roztokem volného CO_2 v demineralizované vodě.

Vliv vstupního pH na sorpci fosforečnanů

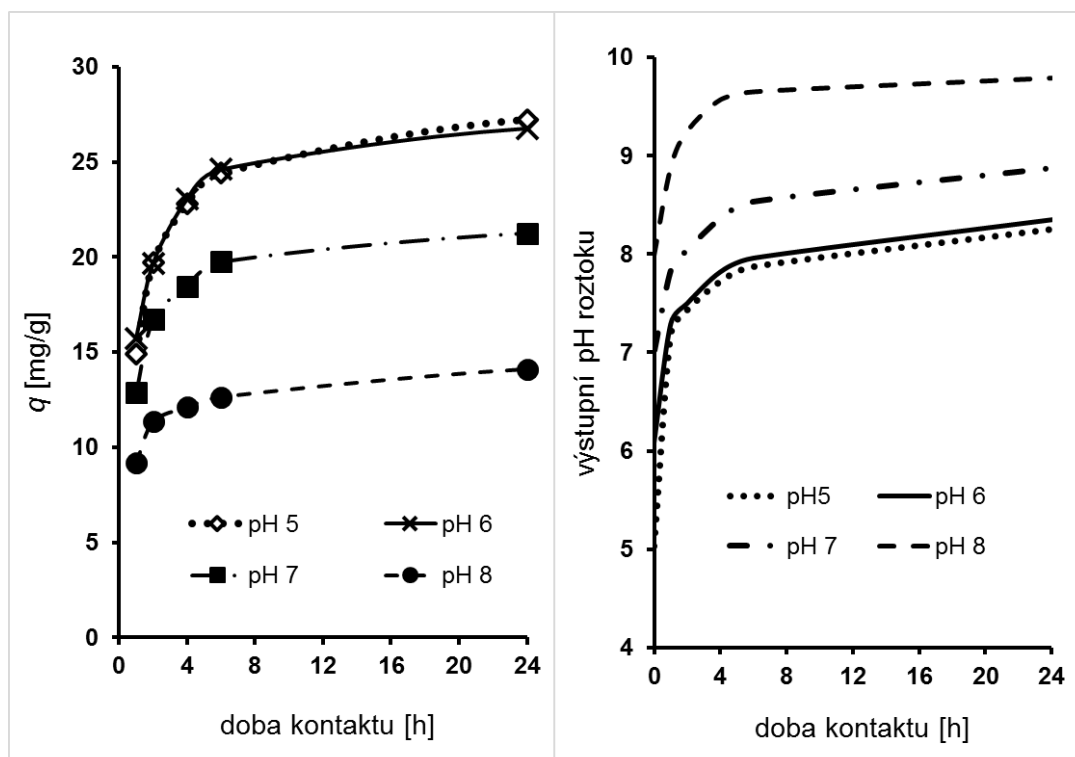
Vedle vlivu vstupního pH roztoku na sorpci fosforečnanů byla sledována kinetika sorpce pro určení rovnovážné doby kontaktu, k tomu byly použity vsádkové pokusy s pracovními roztoky o stejné koncentraci a odlišným pH. Vstupní pH roztoků bylo upraveno na hodnoty pH 5, 6, 7 a 8.

Systém dospěl do rovnovážného stavu po přibližně 72 hodinách ve všech vsádkách (obrázek 3), je patrné, že vliv vstupního pH roztoků na sorpci fosforečnanů je velmi zásadní. Nejvyšší zachycené množství fosforečnanů $q = 28$ mg/g se na alumině adsorbovalo ve vsádkách o vstupním pH 5 a 6. Vysoké vstupní pH pak působí negativně na množství zachycených fosforečnanů, kdy při nejvyšším použitém vstupním pH 8 bylo zachyceno po 72 hodinách 15,6 mg/g, tj. pokles účinnosti o 45 %, u vstupního pH 7 je tento pokles přibližně 25%.

Vývoj změny pH na čase je zobrazen na obrázku 4 společně s průběhem zachycování fosforečnanů a je z něj patrné, že vstupní pH se poměrně rychle zvýší, během prvních 4 hodin se v roztoku o vstupním pH 5 a 6 vzroste na 7,7 (na konečnou hodnotu 8,5 po 24 hodinách); při vstupním pH 7 na 8,4 po 4 hodinách a až na 9 po 24 hodinách a u vstupního roztoku pH 8 se po 4 hodinách zvýší na 9,6 a dále se už nemění. Je patrné, že jakmile pH roztoku přesáhne hodnotu 8, změny v zachyceném množství fosforečnanů se již mění pomalu.



Obrázek 3: Vliv vstupního pH sorpčního roztoku na sorpci fosforečnanů

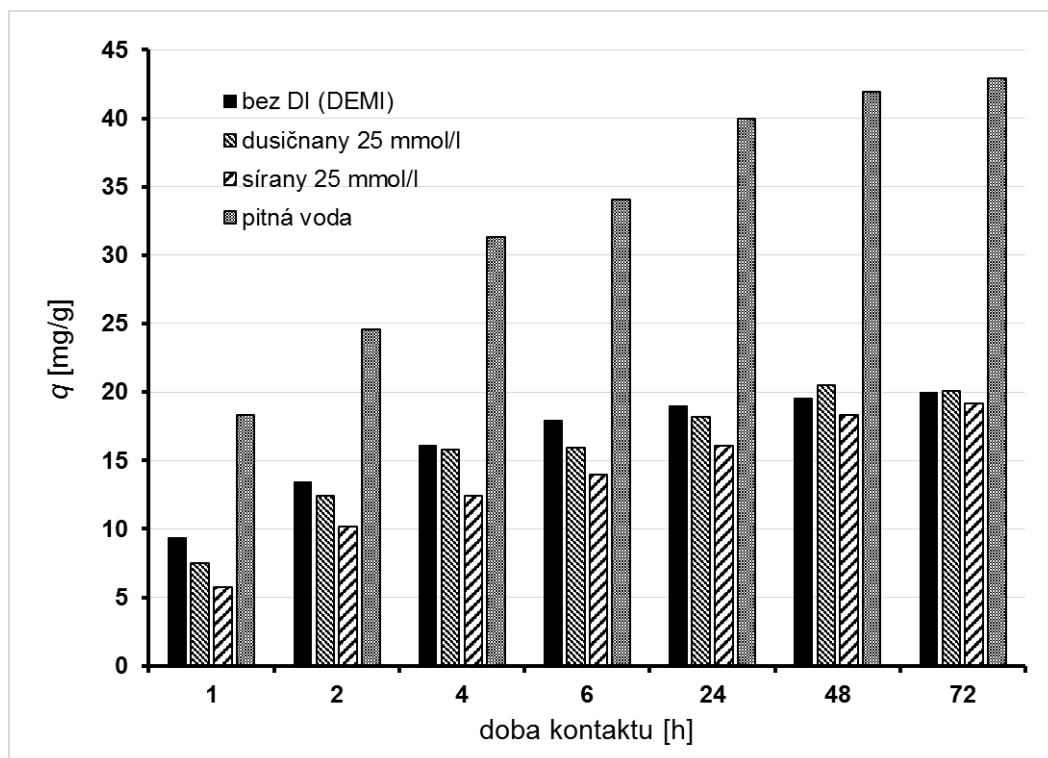


Obrázek 4: Množství zachycených fosforečnanů a výstupní pH roztoků během prvních 24 h kontaktu

Vliv složení roztoku na sorpci fosforečnanů

Ke zjištění vlivu složení pracovního roztoku na sorpci fosforečnanů na aluminu Alcoa DD-2, kondicionovanou nasyceným roztokem H_2CO_3^* byly použity modelové roztoky obsahující fosforečnany o koncentraci 2,1 mmol/l (cca 200 mg/l) a dusičnany (NaNO_3) nebo sírany (Na_2SO_4) v koncentracích 1 – 25 mmol/l a roztok pitné vody (základní složení tabulka 2) také s koncentrací fosforečnanů 2,1 mmol/l. Vstupní pH roztoků bylo upraveno na pH 7.

U všech modelových roztoků z demineralizované vody s koncentrací doprovodných iontů (DI) (dusičnany/sírany) 0 – 25 mmol/l byl průběh sorpce velmi obdobný, stejně jako nasorbované množství fosforečnanů, které bylo po 72 hodinách kontaktu 20 mg/g fosforečnanů. Výrazný rozdíl byl zjištěn při sorpci fosforečnanů z pitné vody (obrázek 5), kdy zachycené množství po 72 hodinách bylo 42 mg/l.



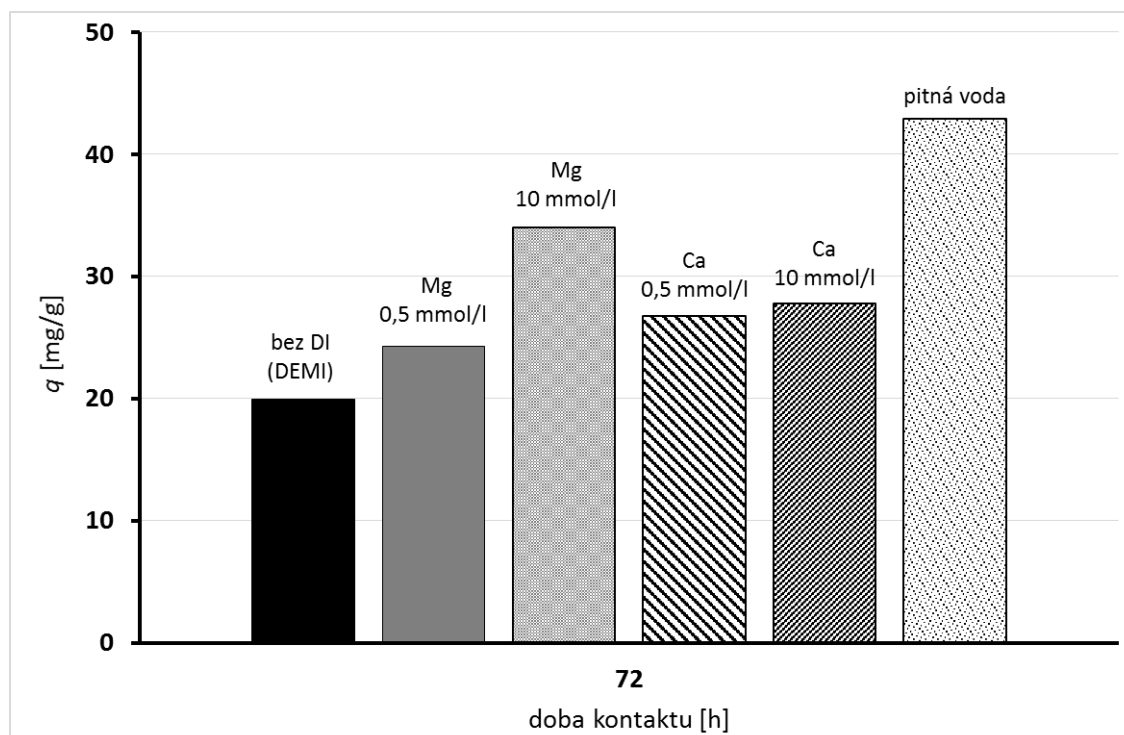
Obrázek 5: Vliv složení vstupního roztoku na sorpci fosforečnanů

Tento více jak dvojnásobný nárůst účinnosti byl podrobněji zkoumán, nejdříve byla vyloučena možnost špatně zvolené metody analýzy fosforečnanů, kdy byla jejich koncentrace přeměřena přes stanovení fosforu pomocí ICP-OES a koncentrace přepočtena na PO_4^{3-} .

Vliv pH byl vyloučen, protože průběh změny pH ve všech pracovních roztocích byl obdobný, kdy z hodnoty 7 vzroste na hodnotu kolem pH 8,5.

Pak zůstávala možnost, že je sorpce ovlivněna kationty Ca^{2+} a Mg^{2+} , které jsou přítomné v pitné vodě, kdy se za určitých podmínek vytváří tzv. pohyblivý kal, jehož hlavní součástí je CaHPO_4 .

Vliv vápenatých a hořečnatých iontů na sorpci fosforečnanů byl experimentálně ověřen vsádkovými pokusy, kdy k modelovým roztokům, které obsahovaly 0,5 nebo 10 mmol/l iontů Ca^{2+} ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) nebo Mg^{2+} ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) byly přidány fosforečnany v koncentraci 2,1 mmol/l, pH roztoků upraveno na pH 7 a byl přidán 1 g sorbentu, v odebraných vzorcích byla stanovena koncentrace fosforečnanů, vápenatých a hořečnatých iontů. Po 72 hodinách bylo množství zachycených iontů fosforečnanů z těchto roztoků vyšší než z roztoku demineralizované vody (DEMI) bez přidání doprovodných iontů, nicméně sorpční účinnosti sorbentu v pitné vodě nebylo dosaženo (obrázek 6).



Obrázek 6: Vliv Mg^{2+} a Ca^{2+} iontů na sorpci fosforečnanů (vstupní pH upraveno na 7)

Viditelná tvorba sraženiny byla pozorována pouze u roztoku s obsahem vápenatých iontů 10 mmol/l; ta se vytvořila po 24 hodinách, ale v roztoku po 72 hodinách již pozorována nebyla.

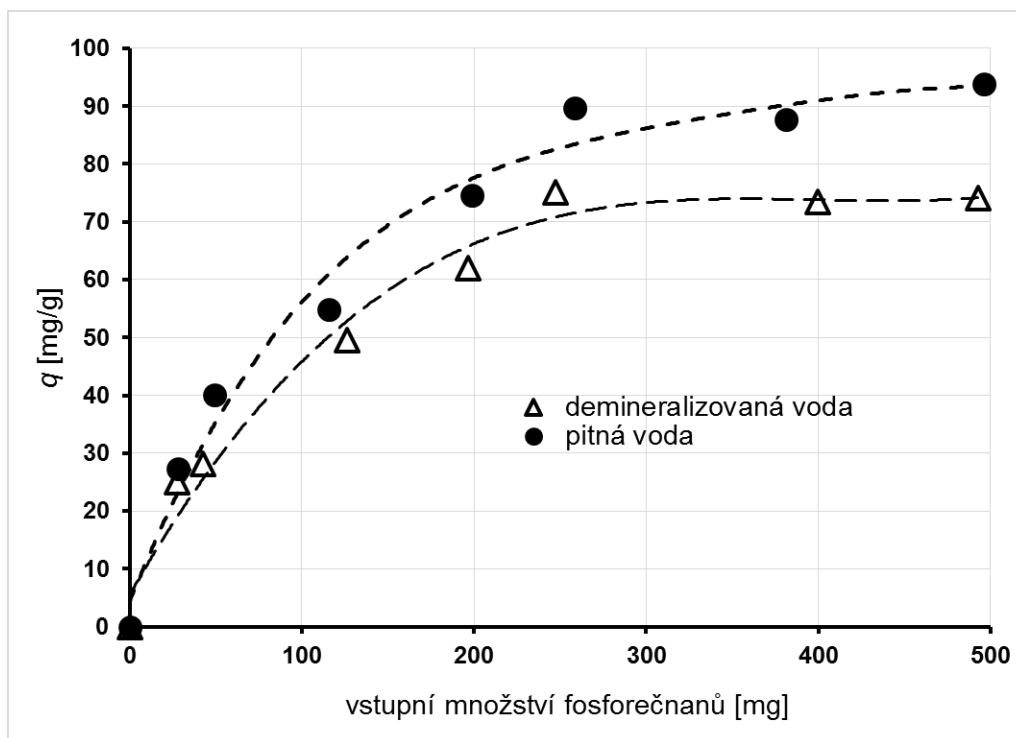
Vysoká sorpční účinnost fosforečnanů z pitné vody je vedle kladného vlivu iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} pravděpodobně ovlivněna i přítomností dalších iontů běžně vyskytujících se v pitné vodě (HCO_3^- nebo Cl^-), což bude dalším cílem experimentů.

Sorpční izotermy

Pro proměření sorpčních izoterem byly použity vsádkové pokusy s pracovními roztoky demineralizované a pitné vody o koncentraci fosforečnanů 100, 200, 500, 800, 1000, 1500 a 2000 mg/l. Vstupní pH zůstalo bez úpravy a celková doba experimentů byla 72 hodin, kdy bylo změřeno výstupní pH (tabulka 4) a byla provedeno fotometrické stanovení fosforečnanů. Průběh Langmuirových izoterem je na obrázku 7.

Tabulka 4: Vstupní a výstupní hodnoty pH

Vstupní koncentrace fosforečnanů [mg/l]	Demineralizovaná voda		Pitná voda	
	vstupní pH	výstupní pH	vstupní pH	výstupní pH
100	5,09	8,68	7,16	8,28
200	5,03	8,41	6,94	8,36
500	4,81	7,51	6,56	7,80
800	4,73	7,12	6,40	7,27
1000	4,68	6,93	6,30	7,08
1500	4,63	6,66	6,11	6,77
2000	4,67	6,50	6,10	6,61



Obrázek 7: Sorpční Langmuirovy izotermy

Maximální množství zachycených iontů fosforečnanů je z roztoku demineralizované vody 73 mg/g a z roztoku pitné vody pak 90 mg/g. Zde hraje výraznou roli pH roztoku, kdy se zvyšující se koncentrací fosforečnanů v roztoku hodnoty pH na výstupu nepřesahují hodnotu 8 a v některých případech ani hodnotu 7 a to má pozitivní vliv na sorpční účinnost viz kapitola Vliv vstupního pH na sorpci fosforečnanů.

Závěry

Použitý sorbent na bázi aluminu **Alcoa DD-2** je vhodný pro selektivní odstraňování fosforečnanů z roztoků. Výrazný vliv na množství odstraněných iontů má hodnota pH vstupního roztoku, kdy účinnost klesá s rostoucím pH. Sorpci dále ovlivňuje složení roztoku: zatímco sírany a dusičnany ve sledovaném rozmezí koncentrací (1 – 25 mmol/l) nemají na sorpci fosforečnanů žádný viditelný vliv, přítomnost vápenatých a hořečnatých iontů ji výrazně podporuje.

Z roztoku pitné vody po úpravě vstupního pH na hodnotu 7 bylo množství zachycených iontů 42 mg/g sorbentu, z demineralizované vody pak 20 mg/g; při nižších hodnotách vstupního pH bylo zachyceno 28 mg/g.

Použitý anorganický sorbent byl dále podroben testům chemické stability. Výsledky těchto testů budou využity pro optimalizaci systému využívajícího tento sorbent opakovaně v kolonovém dynamickém uspořádání, kdy pro plnění kolon bude na základě experimentů vybrána frakce 600 – 500 μm , pro předúpravu sorbentu (protonizaci/kondicionaci) vybrán nasycený roztok H_2CO_3^* a pro regeneraci sorbentu pak roztok NaOH o koncentraci 0,5 mmol/l.

Seznam symbolů

DEMI	demineralizovaná voda	
DI	doprovodné ionty	
EBCT	doba zdržení v koloně (empty bed contact time)	[h]
q	množství zachyceného fosforečnanu na sorbentu	[mg/g]
ρ_0	koncentrace fosforečnanů ve vstupním roztoku	[mg/l]
ρ_n	koncentrace fosforečnanů v n-tém vzorku	[mg/l]
m	hmotnost sorbentu vloženého do vsádky	[g]
V	objem vzorku	[l]
s	specifické kolonové zatížení	[m ³ /m ³ h]

Poděkování

*Tento výstup vznikl v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu –
 projekt č. A1_FTOP_2021_004.*

Literatura

- 1 <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-phosphate.pdf>, staženo 26. 2. 2020.
- 2 Dhillon J., Torres G., Driver E., Figueiredo B., Raun W. R.: *Agron. J.* 109, 1670 (2017).
- 3 Cordell D., Neset T.-S. S.: *Global Environ. Chang.* 24, 108 (2014).
- 4 Neset T.-S. S., Cordell D.: *J. Sci. Food Agric.* 92, 2 (2012).
- 5 Vaccari D. A., Strigul N.: *Chemosphere* 84, 792 (2011).
- 6 Bouwman A. F., Beusen A. H. W., Billen G.: *Global Biochem Cy* 23, GB0A04, (2009).
- 7 Van Vuuren D. P., Bouwman A. F., Beusen A. H. W.: *Global Environ. Chang.* 20, 428 (2010).
- 8 Koppelaar R. H. E. M., Weikard H. P.: *Global Environ. Chang.* 23, 1454 (2013).
- 9 Holba M.: <https://voda.tzb-info.cz/vlastnosti-a-zdroje-vody/7128-vhodne-technologie-recyklace-fosforu-z-povrchovych-a-odpadnich-vod>, staženo 3. 5. 2018.
- 10 Vitousek, P. M., Mooney, H. A., Lubchenko, J., Melillo, J. M.: *Science* 277, 494 (1997).
- 11 Smith V. H., Tilman G. D., Nekola J. C.: *Environ. Pollut.* 100, 179 (1999).
- 12 Morse G. K., Brett S. W., Guy J. A., Lester J. N.: *Sci. Total Environ.* 212, 69 (1998).
- 13 Cieslik B., Konieczka P.: *J. Clean Prod.* 142, 1728 (2017).
- 14 Onar A. N., Balkaya N., Akyüz T.: *Environ. Technol.* 17(2), 207 (1996).
- 15 Yin, Q., Zhang, B., Wang, R., Zhao, Z.: *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24(34), 26297 (2017).
- 16 Yana L., Xub Y., Yub H., Xina X., Weib Q., Dua B.: *J. Hazard. Mater.* 179, 244 (2010).
- 17 Xu K., Deng T., Liu J., Peng W.: *Fuel* 89, 3668(2010).
- 18 Ugurlu A., Salman B.: *Environ. Int.* 24(8), 911 (1998).
- 19 Georgantas D. A., Grigoropoulou H. P.: *J. Colloid Interface Sci.* 315, 70 (2007).
- 20 Awual M. R., Jyo A., Ihara T., Seko N., Tamada M., Lim K. T.: *Water Res.* 45, 4592 (2011).
- 21 Yin H., Kong M.: *Desalination* 351, 128 (2014).
- 22 Ding L., Wua C., Deng H., Zhang X.: *J. Colloid Interface Sci.* 376, 224 (2012).
- 23 Horáková M. a kol.: *Analytika vody*, 2. vydání, VŠCHT Praha 2003.
- 24 Štefanov M.: *Diplomová práce*, VŠCHT Praha 2011.

Predicting the possibility of reusing alumina to remove phosphates from solutions by dynamic column sorption

Eva MIŠTOVÁ, Miroslav ŠTEFANOV, Quynh Trang NGUYENOVÁ, Helena PARŠCHOVÁ, Luděk JELÍNEK

*Department of Power Engineering, Faculty of Environmental Technology, University of Chemistry and Technology, Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic
e-mail: eva.mistova@vscht.cz*

Summary

The aim of the experiments is to determine the basic chemical and sorption properties of the inorganic sorbent Alumina Alcoa DD-2 in the removal of phosphates from aqueous solutions. All parameters that would allow the repetitive use of the sorbent a dynamic column arrangement were optimized. For use in columns, the use of a particle size of 500 – 600 μm is appropriate. Regeneration with 0.5 mol/L sodium hydroxide solution and conditioning with a CO_2 solution were selected with respect to the lowest sorbent losses. Phosphate sorption is most affected by the pH of the feed solution and the presence of calcium and magnesium ions. The amount of phosphates captured was 28 mg/g from solutions with an inlet pH of 5 and 6 and was decreasing with increasing pH. In the presence of calcium and magnesium ions, the sorption efficiency was 27 mg/g and 34 mg/g, respectively. When phosphates were added to the drinking water, the sorption efficiency was up to 42 mg/g. Maximum sorption efficiency was determined by sorption isotherms to be 73 mg/g and 90 mg/g in demineralized and drinking water, respectively.

Keywords: *inorganic sorbent; alumina; phosphates; sorption*

Alternatívne hydraulické spojivo pre vozovky

Nadežda ŠTEVULOVÁ^a, Július STRIGÁČ^b, Jozef JUNÁK^a, Eva TERPÁKOVÁ^a, Marián HOLUB^a

^aTechnická univerzita v Košiciach, Stavebná fakulta, Ústav environmentálneho inžinierstva, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovenská republika, e-mail: nadezda.stevulova@tuke.sk;

^bPovažská cementáreň, a.s., ul. Janka Kráľa, 018 63 Ladce, Slovenská republika, e-mail: strigac.j@pcla.sk

Súhrn

Príspevok sa venuje hodnoteniu vlastností alternatívneho hydraulického spojiva pre vozovky. Boli pripravené tri experimentálne spojivové zmesi (SZ1-SZ3) s variáciou zloženia hlavných zložiek (slinok, mletý vápenec a mletá vysokopecná oceliarska troska) s konštantným obsahom cementárskeho bypassového odprašku (10 hm. %) ako prídavnej zložky. Testovali sa vlastnosti zložiek spojiva, čerstvých cementových zmesí a zatvrdnutých teliesok podľa normy STN EN 13282-2 pre normálne tuhnúce cestné spojivo. Všetky zmesi splnili požiadavky normy pre jemnosť ($+90 \mu\text{m} \leq 15 \text{ wt.}\%$) a obsah síranov (SO_3 obsah $< 4 \text{ wt.}\%$). Avšak len jedna zmes s najnižším obsahom síranov a najvyšším obsahom mletého vápenca, mletej trosky a alkálií (SZ2) splnila normovú požiadavku na čas začiatku tuhnutia ($\geq 150 \text{ min}$). Výsledky pevnosti v tlaku experimentálnych teliesok po 56 dňoch tuhnutia (59,2 – 63,9 MPa) indikovali vyššie hodnoty než horný limit normovej požiadavky pre triedu N4 class (≥ 32.5 ; $\leq 52.5 \text{ MPa}$).

Kľúčové slová: hydraulické spojivo, slinok, vápenec, troska, bypassový odprašok.

Úvod

Cementársky priemysel využíva značné množstvo vedľajších produktov a odpadových materiálov vznikajúcich v rôznych priemyselných odvetviach, či už vo forme minerálnych prísad vo výrobe cementov a/alebo ako alternatívne palivá nahradzujúce tradičné fosílné palivá. Materiálové či energetické zhodnocovanie odpadov sa stalo atraktívnou stratégiou cementárskeho priemyslu pre znižovanie množstva klasických neobnoviteľných surovín v súlade s hierarchiou odpadového hospodárstva, ako aj s politikami EÚ a cieľmi Agendy 21, ktoré súvisia s udržateľným rozvojom. Výhody použitia alternatívnych palív sú spojené so znižovaním environmentálnej i ekonomickej záťaže. Ako alternatívne palivá v cementárskych peciach sa používajú rôzne druhy plyných, kvapalných a tuhých odpadov (nebezpečné aj nie nebezpečné)^{1,2}.

V súčasnosti sa však venuje zvýšená pozornosť nahradeniu fosílnych palív uhlíkovými neutrálnymi materiálmi (poľnohospodárska biomasa, tuhý komunálny odpad alebo živočíšna múčka z mäsa a kostí)^{2,3} v súlade s dodržaním pravidiel znižovania emisií CO_2 pri ich spaľovaní⁴. Zvyšujúci sa podiel alternatívnych palív v spaľovacom procese moderných cementárskych pecí viedol k potrebe zaviesť do výroby slinku bypassovú technológiu, umožňujúcu sa vyhnúť transportu spalín priamo do systému predhrievačov. Častice prachu v spalínach majú úlohu sorbentu chloridov a síranov alkalických kovov pochádzajúcich z alternatívnych palív. Spaliny sú vedené do bypassového systému a zabráňujú tak kumulácii alkálií a ich inkrustácii na stenách cyklónov, čím by sa obmedzil tok plynu medzi cyklónmi. Bypassové konfigurácie sú zatiaľ jediným možným spôsobom, ako znížiť množstvo alkalických chloridov a síranov z alternatívnych palív v atmosfére cementárskej pece^{5,6}.

Výrobný proces cementu nie je teda bezodpadový, ale je sprevádzaný tvorbou vlastného tuhého jemno disperzného odpadu – cementárskeho odprašku (BPD), obsahujúceho jemné častice nespálených a čiastočne spálených surovín s vysokým obsahom alkálií. BPD vďaka svojmu

chemickému zloženiu, presahujúceho štandardné tolerancie na obsah alkálií v cementovom slinku, nie je možné ho vrátiť späť do východiskovej suroviny na výrobu slinku. Podľa Agentúry na ochranu životného prostredia (EPA)⁷ sa BPD považuje za potenciálne nebezpečný odpad kvôli svojej žieravosti a dráždivosti.

Celkový objem BPD vyprodukovaného v Považskej cementárni, a.s. Ladce predstavuje asi 6 % z celkovej ročnej produkcie slinku, ktorý v súčasnosti končí na skládke nebezpečného odpadu v mieste jeho vzniku. Vzhľadom na tento vážny environmentálny problém je nutné nájsť pre BPD udržateľný spôsob nakladania. Zdroje literatúry naznačujú, že BPD je možné využiť na rôzne účely. Najbežnejšie aplikácie BPD sú na konsolidáciu a stabilizáciu pôd⁸, ale tiež aj v stavebníctve, hlavne ako čiastočná náhrada cementu kvôli spojivovým vlastnostiam fáz slinku a voľného vápna v BPD⁹⁻¹². Vďaka zásaditej povahe BPD je jeho významné použitie vo funkcii alkalického aktivátora doplnkových materiálov (popolček a granulovaná vysokopecná oceliarská troska)¹³.

Cieľom tohto príspevku je prezentovať výsledky výskumu materiálového zhodnocovania BPD ako prídavnej zložky do hydraulického cestného spojiva na báze jeho hlavných zložiek - cementového slinku a vápenca v kombinácii s mletou granulovanou oceliarskou troskou (GGBS). Komplexné riešenie využitia BPD pre tento účel je testovanie kľúčových fyzikálnych a chemických vlastností alternatívneho spojiva a čerstvých cementových pást podľa normy¹⁴ pre normálne tvrdnúce hydraulické cestné spojivo.

Experimentálna časť

Charakteristika zložiek hydraulického spojiva

Ako zdrojové materiály hlavných zložiek hydraulického cestného spojiva boli použité: portlandský slinok vyrobený v Považskej cementárni, a.s. Ladce (Slovensko), minerálne prísady vo forme mletého vápenca (lom Ladce) a mletá granulovaná vysokopecná troska (GGBS, Třinec, ČR). Bypassový odprašok zhromaždený priamo na studenom konci pece v tej istej cementárni a v rovnakom čase ako slinok sa použil ako prídavná alkalická zložka do experimentálnych spojivových zmesí. Chemické zloženie komponentov alternatívneho hydraulického spojiva stanovené röntgenovou fluorescenčnou spektroskopiou (XRF; SPECTRO iQ II XRF spektrometer, Ametek, Nemecko) je uvedené v tabuľke 1. Obsah Na₂O bol zistený pomocou plameňovej fotometrie (Flame Photometer PFP7, JENWAY, UK).

Tabuľka 1: Chemické zloženie komponentov hydraulického spojiva

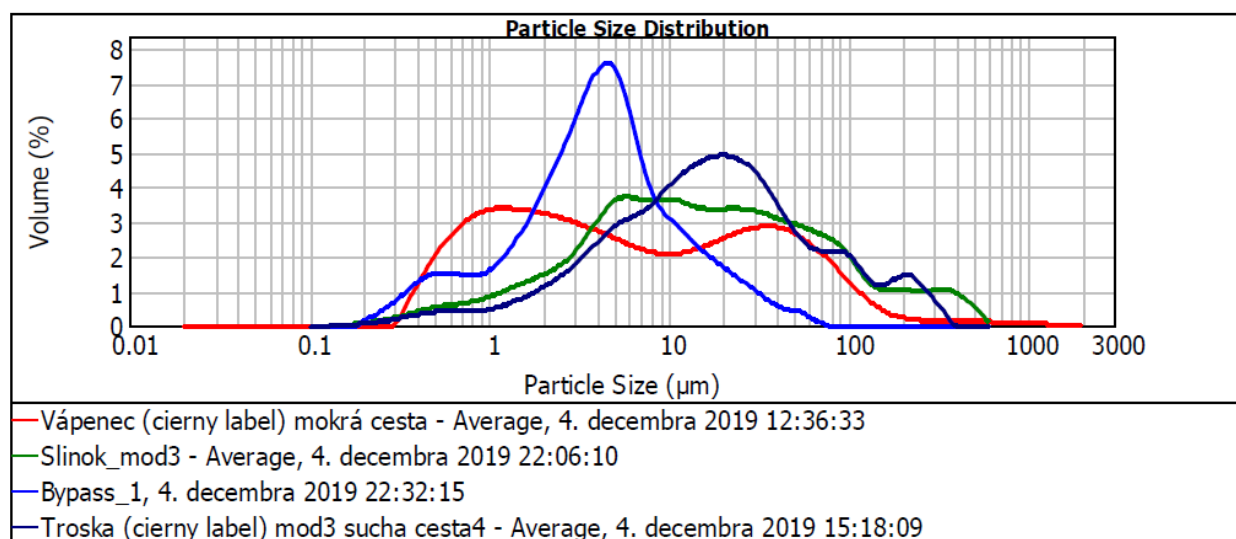
Oxidy	Slinok	Vápenec	GGBS	BPD
	(hm. %)			
Na ₂ O	0,24	0,07	0,58	5,44
MgO	1,49	0,57	7,86	0,02
Al ₂ O ₃	5,03	1,21	8,11	0,47
SiO ₂	20,67	5,82	42,28	1,92
P ₂ O ₅	0,43	0,10	0,03	0,03
SO ₃	0,54	0,05	4,03	11,13
Cl ⁻	0,03	0,02	-	33,69
K ₂ O	1,05	0,20	0,47	42,83
CaO	65,18	51,95	36,52	7,05
TiO ₂	-	-	0,30	-
MnO	-	0,04	0,78	-
Fe ₂ O ₃	2,89	0,51	0,57	0,40
LOI	0,61	40,01	0,89	0,52

Röntgen difrakčná analýza bola použitá na stanovenie mineralogického zloženia komponentov alternatívneho spojiva (Diffractometer BRUKER AXS D8 Advance). Identifikované hlavné minerálne fázy v jednotlivých zložkách spojiva sú v tabuľke 2.

Tabuľka 2: Minerálne fázy identifikované v zložkách alternatívneho spojiva

Zložka spojiva	Minerálne fázy
Slinok	C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A, C ₄ AF, vápno, periklas, kremeň, arkanit, portlandit
Vápenec	Kalcit, dolomit, kremeň
GGBS	Melilit, merwinít
BPD	Sylvit, arkantit, halit, voľné vápno, kremeň, anhydrit

Zrnitostná analýza všetkých zložiek hydraulického spojiva bola vykonaná separátne pre každú zložku spojiva na laserovom granulometri (Mastersizer 2000; Malvern Instruments Ltd, UK) z dôvodu, že sme nemali k dispozícii vhodné zariadenie pre prípravu homogenizovanej zmesi. Obrázok 1 ilustruje distribúciu častíc podľa veľkosti a tabuľka 3 sumarizuje najdôležitejšie charakteristiky zrnitostného rozboru. Hodnoty D10, D50, D90 udávajú rozmer častíc v mikrónoch, kde veľkostná distribúcia je rozdelená na dve časti s veľkosťou pod a nad tento priemer častíc. Integrálne veličiny vypočítané z údajov granulometrického rozboru predstavuje špecifický povrch (S) a priemer častice definovaný ako povrchovo vážený stredný priemer (SM).



Obrázok 1: Distribučné krivky zložiek hydraulického spojiva podľa veľkosti častíc

Tabuľka 3: Hodnoty D10, D50, D90, špecifického povrchu (S) a povrchovo váženého priemeru častíc (SM) zložiek alternatívneho spojiva

Spojivové zložky	D10	D50	D90	S	SM
	[μm]			[m ² .g ⁻¹]	[μm]
Slinok	1,98	14,68	119,28	1,37	4,38
Vápenec	0,74	5,25	63,29	2,78	2,16
GGBS	2,85	17,37	103,21	1,10	5,47
BPD	0,86	4,13	15,59	2,88	2,08

Zloženie zmesi alternatívneho spojiva

Podľa normy¹⁴ by mal byť obsah hlavných zložiek spojiva vyšší než 10 hm.% a množstvo prídavného komponentu by nemalo prevyšovať hranicu 10 % z celkovej hmotnosti zmesi normálne tuhnúceho hydraulického cestného spojiva. Receptúry experimentálnych zmesí boli navrhnuté podľa odporúčaného rozsahu zložiek pre slovenský produkt DoroCem¹⁵ s konštantným obsahom BPD. Obsahy zložiek v experimentálnych spojivových zmesiach SZ1-SZ3 v porovnaní s ich odporúčaným rozsahom uvádza tabuľka 4.

Tabuľka 4: Návrh receptúr spojivových zmesí s variáciou obsahov zložiek podľa zloženia DoroCem¹⁵

Receptúra	Slinok	Vápenec	GGBS	BPD
	[hm.%]			
SZ1	65	17	8	10
SZ2	63	17,5	9,5	10
SZ3	67	16,5	6,5	10
Referenčná zmes	100	-	-	-
DoroCem	58,5 – 71,5	16,2 – 17,8	6,5 – 9,5	10

Príprava cementových pást

Príprava troch experimentálnych cementových pást štandardnej konzistencie ($w/c = 0,5$) musela byť modifikovaná kvôli zlej spracovateľnosti zmesi. Inkorporácia BPD do cementových zmesí zapríčinila vzrast spotreby vody, preto tento pomer musel byť optimalizovaný až na hodnotu $w/c = 0,23$. Referenčná zmes a experimentálne pasty boli pripravené miešaním suchej zmesi s deionizovanou vodou v štandardnej miešačke E093 (MATEST, Taliansko) pri nízkych otáčkach po dobu 120 s. Potom miešanie bolo prerušené na 90 s, aby sa odstránila pasta priľnutá na steny a dno miešačky ako aj z miešadla plastovou škrabkou. Potom miešanie cementovej pasty pokračovalo pri vyšších otáčkach po dobu 120 s.

Oceľová forma pre tri hranolové telieska s rozmermi 40x40x160mm bola naplnená s čerstvou zmesou štandardným spôsobom a laboratórny vibračný stôl (MATEST, Taliansko) vybavený vibrátorom (3000 vibrácií/min) bol použitý pre kompakciu. Vibrované pasty boli uložené do vlhkého prostredia (pokryté polyetylénou fóliou) a po 48 hodinách boli telieska odformované a umiestnené do vodného prostredia. Miešanie a tuhnutie vzoriek bolo vykonané za laboratórnych podmienok (teplota 23°C; relatívna vlhkosť 45 – 55 %).

Metódy testovania

Vlastnosti čerstvej zmesi: Stanovenie začiatku tuhnutia cementovej pasty bolo určené metódou penetrácie sondy podľa normy¹⁶. Konzistencia experimentálnych spojivových zmesí sa stanovila metódou podľa¹⁷ pre čerstvo zmiešané malty.

Mechanické vlastnosti: Skúšky pevnosti skúšky pevnosti v tlaku skúšobných telies sa vykonali po 28, 56 a 90 dňoch tuhnutia na zariadení ADR ELE 2000 (International Ltd, UK) podľa normy¹⁸; objemová hmotnosť sa hodnotila podľa normy¹⁹. Výsledné hodnoty týchto parametrov boli priemerom šiestich meraní.

Výsledky a diskusia

Vlastnosti suchých experimentálnych zmesí

Jemnosť. Z pohľadu na obrázok 1 a z tabuľky 3 je evidentné, že BPD zložka neobsahuje častice väčšie ako 70 μm , 50 % častíc má rozmer menší ako 4,13 μm . Rozdelenie veľkosti častíc mletého vápenca, slinku a GGBS je posunuté do oblasti rozmerovo väčších častíc. Tento fenomén potvrdzujú aj hodnoty D10, D50 a D90. Špecifický povrch vypočítaný zo zrnitostnej analýzy individuálnych zložiek alternatívneho spojiva bol v rozsahu 1,10 – 2,88 m^2g^{-1} . Hodnoty povrchovo váženého priemeru v rozmedzí 2,16 – 5,47 μm korelujú s hodnotami špecifického povrchu. Z hľadiska jemnosti je poradie zložiek alternatívneho spojiva nasledovné: BPD > vápenec > slinok > GGBS. Tieto hodnoty reprezentujú povrch dostupný pre hydratáciu.

Výsledky hmotnostného výnosu frakcie s veľkosťou častíc nad 90 μm v zložkách spojiva sa využili pre výpočet percentuálneho zastúpenia tejto frakcie v experimentálnych spojivových zmesiach. Hodnoty v tabuľke 5 potvrdzujú, že hmotnostný výnos častíc väčších ako 90 μm v experimentálnych zmesiach SZ1 – SZ3 spĺňajú požiadavky normy pre jemnosť normálne tuhnúceho hydraulického cestného spojiva ($\leq 15\%$).

Tabuľka 5: Percentuálny podiel častíc s veľkosťou väčšou ako 90 μm v jednotlivých spojivových zložkách a experimentálnych zmesiach

Spojivová zmes	Podiel častíc s veľkosťou +90 μm v zložkách spojiva a v zmesiach [hm.%]			
	Slinok	Vápenec	GGBS	Spojivová zmes
SZ1	8,86	0,77	0,83	10,46
SZ2	8,59	0,80	0,99	10,38
SZ3	9,13	0,75	0,68	10,56

Chemické zloženie. Normová požiadavka pre chemické vlastnosti normálne tuhnúceho hydraulického cestného spojiva je stanovená pre obsah síranov ($\text{SO}_3 < 4 \text{ hm.}\%$)¹⁴. Hodnoty SO_3 obsahov v tabuľke 1 dokumentujú, že obsah síranov v BPD je 11,13 hm.% a v prípade GGBS je tento obsah nižší (4,03 hm.%). Avšak vypočítané množstvo SO_3 pre experimentálne zmesi (tabuľka 6) je nižšie než normou požadovaný obsah, čo potvrdzuje splnenie normovej požiadavky. Z tabuľky 7 vyplýva, že CaO/SiO₂ pomer v experimentálnych zmesiach je okolo 3, čo zaisťuje tvorbu hydratovaných fáz vápenatého silikátu (C-S-H).

Tabuľka 6: Obsah síranov v experimentálnych zmesiach alternatívneho spojiva

Spojivová zmes	SO_3 [hm.%]
SZ1	0,3716
SZ2	0,3634
SZ3	0,3799

Tabuľka 7: Obsahy CaO a SiO₂ a ich pomer v experimentálnych zmesiach

Spojivová zmes	Oxid	Slinok	Vápenec	GGBS	BPD	Σ	CaO/SiO ₂
		[hm.%]					
SZ1	CaO	42,25	8,83	2,92	0,70	54,70	3,04
	SiO ₂	13,44	0,99	3,38	0,19	18,00	
SZ2	CaO	40,95	9,09	3,47	0,70	54,21	2,97
	SiO ₂	13,02	1,02	4,02	0,19	18,25	
SZ3	CaO	43,55	8,57	2,37	0,70	55,14	3,11
	SiO ₂	13,85	0,96	2,75	0,19	17,75	

Prítomnosť Al₂O₃ v experimentálnych cementových zmesiach (3,09 – 4,17 hm.%) je dôležitá pre hydratáciu, čím dochádza k vzrastu pevnosti v procese tuhnutia (tabuľka 8).

Tabuľka 8: Obsahy Al₂O₃, Na₂O and K₂O v experimentálnych zmesiach

Spojivová zmes	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O + K ₂ O
	[hm.%]			
SZ1	4,17	0,76	5,04	5,79
SZ2	3,09	0,87	5,03	5,80
SZ3	4,14	0,76	5,05	5,81

Tiež obsah rozpustných alkalických zlúčenín (vyjadrený ako Na₂O + K₂O) v experimentálnych zmesiach (5,79 – 5,81 hm.%) je potrebný pre priebeh geopolymerizačnej reakcie. Voľný CaO alebo jeho hydratovaná forma prítomná v slinku a BPD sú schopné participovať v puzolánovej reakcii s SiO₂ a Al₂O₃. Z porovnania obsahov oxidov vyplýva, že rozdiely medzi nimi nie sú veľké v dôsledku zvoleného rozsahu množstiev zložiek v zmesiach alternatívneho spojiva.

Štúdium mineralogického zloženia jednotlivých komponentov alternatívneho spojiva potvrdilo prítomnosť fáz bežne sa vyskytujúcich v týchto materiáloch (tabuľka 2). C₃S fáza je hlavnou zložkou cementového slinku (70,3 hm.%). Obsahy fáz C₂S a C₄AF v slinku sú v rozsahu 7,8 – 9,3 hm.%. Obsah ortorombickej fázy C₃A je 6,4 hm.%, kým obsah kubickéj fázy je nižší (2,7 hm.%). Portlandit bol zastúpený cca 1 % a množstvo iných identifikovaných fáz bolo nízke.

Hlavnou fázou vo vápenci je kalcit, minoritne zastúpené sú kryštalické fázy dolomit a kremeň. GGBS ako mletý vedľajší produkt z výroby ocele je reprezentovaný Ca-Mg-Al silikátovou sklenou fázou. Prítomnosť CaO v GGBS má tendenciu vytvárať neusporiadanú Ca/Mg aluminosilikátovú fázou, ktorá je zodpovedná za reaktivitu GGBS počas alkalickéj aktivácie²⁰. Vysoká hodnota pH alkalického aktivátora podporuje rozpúšťanie GGBS, čo urýchľuje chemickú reakciu a vývoj pevnosti²¹. Ako je známe²², oxidy Al₂O₃ and MgO tiež zohrávajú úlohu v tvorbe alkalicky aktivovanej GGBS pasty.

Vlastnosti čerstvých zmesí

Začiatok tuhnutia. Množstvo prídavnej zložky BPD (10 hm.%) v experimentálnych zmesiach viedlo k nárastu spotreby vody v cementovej paste v dôsledku jej veľkej jemnosti v zhode s prácou²³. Pre referenčnú cementovú pastu bola zistená hodnota začiatku tuhnutia 120 min, čo zodpovedá triede cementu 32.5 špecifikovanej v norme²⁴. Zloženie zmesí SZ1 a SZ3 viedlo k skráteniu časov začiatku tuhnutia v porovnaní s požiadavkou normy¹⁴ pre normálne tuhnúce hydraulické spojivo (≥ 150 min). Najnižšiu hodnotu tohto parametra dosiahla zmes SZ3 (120 min), takže tuhnutie prebehlo najrýchlejšie. Zmes SZ1 dosiahla hodnotu 130 min a u SZ2 sa zistila hodnota tohto parametra v súlade s požiadavkou normy. Táto skutočnosť pravdepodobne súvisí s najnižším obsahom SO₃ (0,363 hm. %) v zmesi SZ2

v porovnaní so SZ1 a SZ3. Rozdiely v časoch začiatkov tuhnutia mohli byť spôsobené aj jemnosťou zložiek spojiva, pretože je známe, že čas začiatku tuhnutia cementu klesá so vzrastajúcou jemnosťou²⁵.

Konzistencia. Z porovnania hodnôt v tabuľke 9 vyplýva, že všetky experimentálne zmesi vrátane referenčnej dosiahli hodnoty priemeru rozliatia v rozsahu 146-164,5 mm, čo ich zaraďuje do triedy plastických mált (140 – 200 mm). U experimentálnych zmesí SZ1 a SZ2 sa zistil menší priemer rozliatia ako u referenčnej pasty a SZ3 bola naopak viac plastickejšia s vyšším priemerom rozliatia. Zmes SZ1 dosiahla hodnotu rozliatia najbližšiu k hodnote stanovenej pre referenčnú pastu. Rozdiel v priemere rozliatia vzoriek experimentálnych zmesí SZ1 a SZ2 bol len 2 mm. Je potrebné zdôrazniť, že norma pre normálne tuhnúce hydraulické spojivo pre vozovky¹⁴ nevyžaduje určenie konzistencie.

Vlastnosti zatvrdnutých teliesok

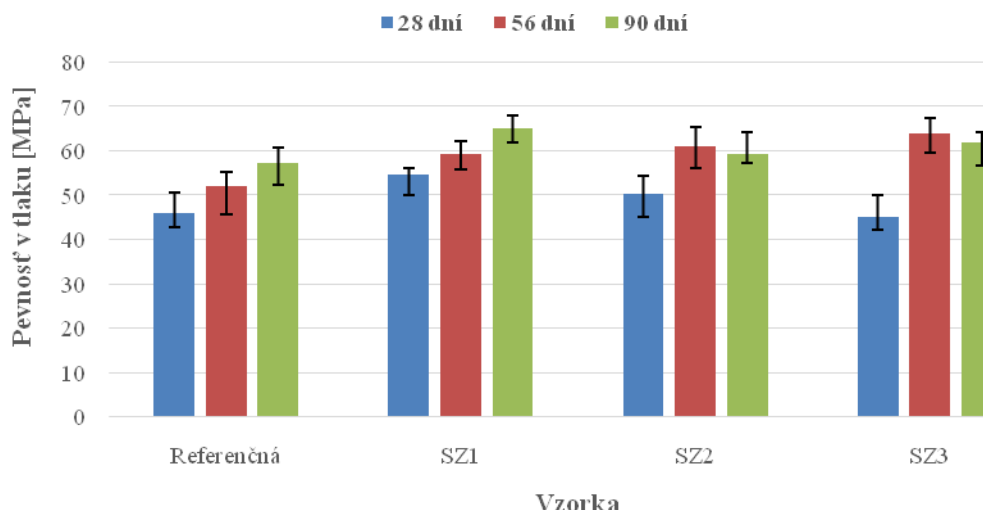
Objemová hmotnosť. Hodnoty objemových hmotností teliesok mált SZ1-SZ3 (tabuľka 9) po 28, 56 a 90 dňoch tuhnutia sa pohybovali v rozmedzí 2100 – 2250 kg/m³, čo ich klasifikuje ako obyčajné malty, pre ktoré je objemová hmotnosť od 1600 do 2300 kg/m³.

Tabuľka 9: Priemerné hodnoty rozliatia experimentálnych zmesí a objemové hmotnosti teliesok mált po 56 dňoch tuhnutia v porovnaní s referenčnou vzorkou

Vzorka	Priemer rozliatia [mm]	Objemová hmotnosť [kg/m ³]			Pevnosť v tlaku [MPa]		
		28 dní	56 dní	90 dní	28 dní	56 dní	90 dní
Referenčná	152,0	2190 ± 18	2090 ± 12	2120 ± 7	45,9 ± 5	51,9 ± 5	57,3 ± 4
SZ1	148,0	2250 ± 23	2140 ± 16	2188 ± 18	54,6 ± 3	59,2 ± 3	64,9 ± 2
SZ2	146,0	2217 ± 3	2100 ± 8	2147 ± 11	50,2 ± 5	60,9 ± 5	59,1 ± 6
SZ3	164,5	2170 ± 5	2160 ± 10	2150 ± 8	45,1 ± 4	63,9 ± 5	61,8 ± 6

Pevnosť v tlaku. Obrázok 2 dokazuje, že pevnosť v tlaku narastá s predlžujúcim sa časom tuhnutia. Odchýlky nameraných hodnôt pevnostného parametra od priemernej hodnoty pevnosti každej vzorky boli menšie ako ±10%. Všetky telieska po 56 dňoch tuhnutia vykazovali vyššie hodnoty pevnosti (59,2 – 63,9 MPa) ako referenčná vzorka (51,90 MPa). Najvyššiu hodnotu pevnosti v tlaku dosiahla vzorka SZ3, kde hlavné zložky v zmesi (slink, vápenec a troska) boli na minimálnej úrovni odporúčaného rozsahu produktu DorCem. Zvýšenie pevnosti v tlaku po 56 dňoch tuhnutia predstavovalo 14 – 23 %.

Pevnosť v tlaku po 56 dňoch tuhnutia je kľúčovým faktorom pri plnení štandardných požiadaviek na mechanické vlastnosti normálne tuhnúceho hydraulického spojiva. Ako je uvedené v norme¹⁴, pre triedu N 4 by táto hodnota mala byť v rozmedzí od 32,5 do 52,5 MPa. Namerané hodnoty pevnosti v tlaku pre experimentálne vzorky po 56 dňoch tuhnutia (59,2 až 63,9 MPa) boli o 13 – 21,6 % vyššie ako horná hranica rozsahu pre triedu N4. Vzorka BM3 s najvyšším pomerom CaO/SiO₂ (3,11 hm.%) dosiahla v porovnaní s referenčnou vzorkou najvyšší nárast pevnosti v tlaku (21,6 %).



Obrázok 2: Pevnosť v tlaku spojivových zmesí SZ1-SZ3 v porovnaní s referenčnou vzorkou

Vysoká pevnosť zistená pre experimentálne vzorky alternatívneho spojiva sa dá pripísať hydratácii slinku, ako aj geopolymérnym zlúčeninám vytvoreným v spojivovej zmesi, pozostávajúcej z vápenca, GGBS a BPD. Ako je známe, hydratácia zahŕňa komplexnú skupinu reakcií spôsobujúcich zmeny v chemických a fyzikálno-mechanických vlastnostiach systému, najmä pri tuhnutí a tvrdnutí spojiva. Tento proces je senzitívny na mnoho faktorov fyzikálnej a chemickej povahy. Jedným z kritických faktorov na dosiahnutie konečnej pevnosti spojiva v prípustnom čase je jeho distribúcia veľkosti častíc. Výsledkom menšej veľkosti častíc je väčší pomer povrchu k objemu, pričom na jednotku objemu je k dispozícii väčšia plocha pre interakciu vody s časticami slinku a zložiek alternatívneho spojiva. Jemnejšie materiály preto reagujú rýchlejšie s molekulami vody, čo má za následok vyššiu rýchlosť vývoja pevnosti.

Na druhej strane zohráva dôležitú úlohu aj chemické zloženie spojiva pri tvorbe rôznych hydratovaných fáz. Zloženie slinku má mimoriadny význam, pričom prítomnosť voľného CaO v zmesi spojív je veľmi dôležitá pre tvorbu hlavných hydratačných produktov C-S-H a C-S-A-H. Predpokladáme, že pevnosť vzoriek bola významne ovplyvnená relatívne vysokým obsahom voľného CaO v BPD schopnom rýchlej hydratácie na $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a následnou puzolánovou reakciou s aktívnymi zložkami SiO_2 a Al_2O_3 prítomnými v GGBS. Oxidy sodíka a draslíka prítomné v zmesi spojív sú dôležité pre tvorbu geopolymérov na báze kremíka²⁶.

Mechanizmus alkalického aktivácie komerčnej granulovanej vysokopecnej trosky stále nie je v súčasnej literatúre úplne vysvetlený. Pri príprave alkalicky aktivovaných geopolymérnych materiálov je rozhodujúce zloženie a mineralógia surových puzolánov. Je známe, že alkalická aktivácia produktov GGBS zmiešaných s 3,5 – 5,5 hm.% NaOH alebo vodným sklom vedie k amorfnému gélovému produktu C-S-H s vysokým obsahom hliníka²⁷. BPD je vynikajúci alkalický aktivátor, ktorý rozpúšťa zložky obsahujúce Si a Al²⁸. Predpokladá sa, že väzby Si-O-Si, Al-O-Al a Al-O-Si prítomné v kremičitanoch, hlinitanoch a/alebo hlinítokremičitanoch sa najsôr rozrušia a potom dôjde k polymerizácii väzieb a spolu s alkalickými kationmi sa vytvorí geopolymérna sieť. V dôsledku toho dochádza k vzniku hydratačných produktov, ktoré sú podobné prírodným zeolitom (Na-A-S-H alebo K-A-S-H)²⁹. Tieto argumenty podporujú vyššie uvedenú diskusiu týkajúcu sa zloženia experimentálnych zmesí spojív s ohľadom na ich mechanické vlastnosti. Potvrdenie tohto predpokladu bude cieľom ďalšieho výskumu, zameraného na štúdium mikroštruktúry vzoriek mált na báze alternatívneho hydraulického spojiva.

Záver

Z hodnotenia výsledkov fyzikálnych a chemických vlastností alternatívneho hydraulického spojiva, vlastností čerstvých zmesí a zatvrdnutých teliesok mált podľa normových požiadaviek pre normálne tuhnúce hydraulické spojivo vyplývajú nasledovné závery:

1. Verifikácia navrhovaného zloženia experimentálnych cementových zmesí (SZ1-SZ3) na báze slinku, mletého vápenca a mletej granulovanej vysokopečnej oceliarskej trosky s prídavnou alkalickou zložkou cementárskeho by-passového odprašku (10 hm.%) poukázala na splnenie požiadaviek normy na jemnosť a obsah síranov.
2. Parameter začiatku tuhnutia je splnený len u spojivovej zmesi SZ2 s najnižším obsahom SO_3 a slinku, ale najvyšším množstvom mletého vápenca, GGBS a alkálií (Na_2O a K_2O) spomedzi testovaných spojivových zmesí.
3. Pevnosti v tlaku po 56 dňoch tuhnutia všetkých experimentálnych vzoriek dosiahli vyššiu pevnosť než stanovuje norma STN EN 13282-2 pre triedu N 4 ($\geq 32,5 \text{ MPa}$, $\leq 52,5 \text{ MPa}$), presahujúc hornú hranicu rozmedzia o 13 – 21,6 %. Na základe analýzy literárnych údajov sme predpokladali, že vysoké hodnoty pevnosti v tlaku boli spôsobené vznikom štruktúry geopolymérnych produktov.

Podľa predbežných výsledkov je možné dospieť k záveru, že cementársky by-passový odprašok je možné použiť ako doplnkovú zložku normálne tuhnúceho hydraulického cestného spojiva. Aj keď nahradenie cementu doplnkovými cementovými materiálmi (GGBS a BPD) prináša cementárskemu priemyslu environmentálne aj ekonomické výhody, je potrebné túto oblasť výskumu rozšíriť o ďalšie dôležité vlastnosti, aby sa zabránilo nepriaznivým účinkom súvisiacim s degradáciou tohto spojiva (napr. objemová stabilita, nasiakavosť, mrazuvzdornosť, vyluhovateľnosť a chemická odolnosť). Preto sa náš ďalší výskum zameria na dôkladnejšie štúdium mikroštruktúry a trvanlivosti tohto hydraulického spojiva, čo prispeje k zvýšeniu komplexných znalostí o jeho vlastnostiach.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla v rámci finančnej podpory Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied [VEGA 1/0222/19].

Literatúra

1. Chinyama M.P.M., v knihe *Alternative Fuel* (Manzanare, M., ed.), IntechOpen, London, 2011. doi: 10.5772/22319. <https://www.intechopen.com/books/alternative-fuel/alternative-fuels-in-cement-manufacturing>.
2. Strigac J.: SSP – Journal of Civil Engineering 10, 81 (2015). doi: 10.2478/sspjce-2015-0020.
3. Georgiopoulou M., Lyberatos G.: J. Environ. Manage. 216, 224 (2018). doi: 10.1016/j.jenvman.2017.07.017.
4. Cement Sustainability Initiative. Guidelines for co-processing fuels and raw materials in cement manufacturing (version 2). WBCSD, 2014. <http://www.wbcsdcement.org/index.php/en/key-issues/fuels-materials/guidelines-for-selection>.
5. Seidler T.: ECRA Seminar S03-05: Cement Kiln Bypass Systems, September 30th, 2003, Düsseldorf, Germany, p.1 – 24 (2003).
6. Schöffmann H., Weichinger M.: 5th VDZ Congress, September 23-27th, 2002, Düsseldorf, Germany, p. 246-251 (2002).
7. Environmental Protection Agency. Management standards proposed for cement kiln dust waste. Environmental Fact Sheet, EPA 530-F-99-023, 1999.

8. Adeyanju E.A., Okeke C.A.: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 640, 012080, p.1-10, 2019. doi:10.1088/1757-899X/640/1/012080.
9. Ashteyat A.M., Haddad R.H., Obaidat Y.T.: *Case Stud. Constr. Mater.* 9, e00190 (2018). doi: 10.1016/j.cscm.2018.e00190.
10. Marku J., Dumi I., Lico E., Dilo T., Cakaj O.: *Zaštita materijala* 53, 334 (2012).
11. Sadek D.M., El-Attar M.M., Ali, A.M.: *Constr. Build. Mater.* 157, 300 (2017). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.09.107.
12. Siddiquea R., Kunala, Mehta A., v knihe *Nonconventional and Vernacular Construction Materials: Characterisation, Properties and Applications (Second Edition)*, Woodhead Publishing, Cambridge, p. 247-303, 2020. doi: 10.1016/B978-0-08-102704-2.00011-1.
13. Kalina L., Bílek V. Jr., Kiripolský T., Novotný R., Másilko J.: *Materials* 11, 1770 (2018). doi:10.3390/ma11091770.
14. STN EN 13282-2 Hydraulic road binders – Part 2: Normal hardening hydraulic road binders - Composition, specifications and conformity criteria. Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, Bratislava, 2015.
15. https://crh-white.com/wp-content/uploads/Product_documentation/Specialne_Spojiva/dorocemturna-nahlad-1-.pdf
16. STN EN 196-3 Methods of testing cement - Part 3: Determination of setting times and soundness. Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, Bratislava, 2017.
17. STN EN 1015-3 Methods of test for mortar for masonry – Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table). Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, Bratislava, 2007.
18. STN EN 12390-3 Testing hardened concrete - Part 3: Compressive strength of test specimens. Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, Bratislava, 2020.
19. STN EN 12390-7 Testing hardened concrete – Part 7: Density of hardened concrete. Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, Bratislava, 2020.
20. Li C., Sun H., Li, L.: *Cem. Concr. Res.* 40, 1341 (2010). doi: 10.1016/j.cemconres.2010.03.020.
21. Criado M., Walkley B., Ke X., Provis J.L., Bernal S.A.: *Sustainability* 10, 4709 (2018). doi: 10.3390/su10124709.
22. Gong K., White C.E.: *Cem. Concr. Res.* 89, 310 (2016). doi: 10.1016/j.cemconres.2016.09.003.
23. Tkaczewska E.: *Structure and Environment* 11, 5 (2019). doi: 10.30540/sae-2019-00.
24. STN EN 197-1 Cement. Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements. Slovak Office of Standards, Metrology and Testing, Bratislava, 2012.
25. Higginson E., v knihe *Fineness of Cement*, ASTM International, West Conshohocken, p.71 – 81, 1970. doi: 10.1520/STP28620S.
26. Wang W., Noguchi T.: *Constr. Build. Mater.* 252, 119105 (2020). doi: 10.116/j.conbuildmat.2020.119105.
27. Petermann J.C., Saeed A., Hammons M.I.: *Alkali-activated geopolymers: A literature review*. Air Force Research Laboratory, 2010. doi:10.21236/ada559113.
28. Heikal M., Zaki M.E.A., Ibrahim S.M.: *Constr. Build. Mater.* 260, 119947 (2020). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.119947.
29. Provis J.L., Van Deventer J.S.J.: *Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications* (1st edition); Woodhead Publishing, Sawston, 2009.

Alternative hydraulic road binder

Nadežda ŠTEVULOVÁ^a, Július STRIGÁČ^b, Jozef JUNÁK^a, Eva TERPÁKOVÁ^a, Marián HOLUB^a

^aTechnical University of Košice, Faculty of Civil Engineering, Institute of Environmental Engineering, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovakia, e-mail: nadezda.stevulova@tuke.sk;

^bPovažská cementáreň, a.s., ul. Janka Kráľa, 018 63 Ladce, Slovakia, e-mail: strigac.j@pcla.sk

Summary

This article is aimed at the study of physical and chemical properties of an alternative hydraulic road binder. Three experimental binder mixes with variation in the composition of the main constituents (cement clinker, ground limestone and ground granulated blast furnace slag) and constant content of cement by-pass dust (10 wt.%) as adding component were prepared under laboratory conditions. The properties of binder constituents and fresh experimental binder mixes according to STN EN 13282-2 for a normal hardening hydraulic road binder were tested. The all binder mixes met the standard requirements for fineness ($+90\ \mu\text{m} \leq 15\ \text{wt.}\%$) and SO_3 content ($< 4\ \text{wt.}\%$). However, only experimental binder mix (SZ2) with the lowest content SO_3 (0.3634 wt.%) and the highest percentage of ground limestone (17.5 wt.%), granulated blast furnace slag (9.5 wt.%) and alkalis (Na_2O and K_2O content of 5.9 wt.%) in the binder mix met the standard value for the initial setting time ($\geq 150\ \text{min}$). The compressive strength results of the experimental specimens after 56 days of hardening (59.2 – 63.9 MPa) indicated higher values than the upper limit of the standard requirement for class N4 class ($\geq 32.5; \leq 52.5\ \text{MPa}$).

Keywords: Hydraulic road binder, clinker, limestone, granulated blast furnace slag, bypass dust.

KONZULTAČNÍ SYSTÉM KLASTRU WASTEN, z. s. V OBLASTI ODPADOVÉHO HOSPODÁŘSTVÍ

Špičkový experti vám poskytnou své znalosti a cenné rady v oblasti oběhového hospodářství, materiálového i energetického využití odpadů. Zaručujeme špičkové know-how, zahraniční zkušenosti i výsledky moderního výzkumu.

Naše služby

- ON-LINE KONZULTACE
- OSOBNÍ KONZULTACE
- STUDIE A ANALÝZY
- MĚŘENÍ, TESTOVÁNÍ A OVĚŘOVÁNÍ
- SMLUVNÍ VÝZKUM

Výběr konzultačních témat

- Posuzování životního cyklu
- Ekodesign
Doc. Ing. Vladimír Kočf, Ph.D., MBA (VŠCHT Praha)
- Energetika a energetické využití odpadů
- Čistírenské kaly a způsoby jejich zpracování
Ing. Michael Pohořelý, Ph.D. (VŠCHT Praha)
- Termický rozklad a termická depolymerizace materiálů
Doc. RNDr. Miloslav Bačiak Ph.D. (ENRESS s.r.o.)
- Financování investic v oblasti odpadového hospodářství
RNDr. Radek Hořeňovský (Euroforum Group, a.s.)
- Problematika perzistentních organických látek (POP's) v životním prostředí
Ing. Tomáš Ocelka, Ph.D. (E&H services a.s.)
- Inovativní sanační technologie a environmentální analýza
Ing. Marek Šír, Ph.D. (VŠCHT Praha)
- Právní vztahy v oblastech nakládání s odpady, vodního hospodářství a ekologických zátěží
Ing. Michael Barchánek
- Nakládání s gastroodpady
Ing. et. Ing. Katarína Kajánková, Ph.D.

ZEPTEJTE SE EXPERTA NA
<http://www.expert.wasten.cz/>



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

www.wasten.cz