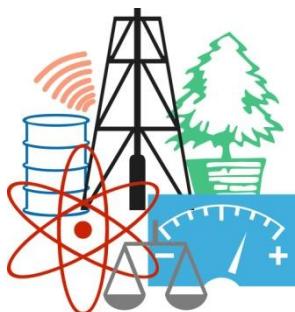


WASTE FORUM



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 2018

No. 2

Pages 93 – 278

Patron of the issue / Patron čísla

**Ústav environmentálního a chemického inženýrství
Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice**

/

**Institute of Environmental and Chemical Engineering
Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice**

OBSAH / INDEX

Úvodní slovo šéfredaktora / Editorial	96
Pro autory / For authors	97
The reduction of COD in wash wastewater from regeneration of sand filters	98
Snižování CHSK v promývací odpadní vodě z regenerace pískových filtrů	
<i>Libor DUŠEK, Anna KREJČOVÁ, Petr HERINK, Dušan KOVÁČ</i>	
Treatment of model wastewater contaminated with reactive acid dyes using ionic liquids	108
Čištění odpadních vod kontaminovaných reaktivními barvivy pomocí iontových kapalin	
<i>Tomáš WEIDLICH, Tereza FULÍNOVÁ, Dagmar KOVÁŘOVÁ, Jana VÁCLAVÍKOVÁ</i>	
Potentiometric signal of the zinc amalgam electrode for the detection of concentration changes of zinc sulphate due to its nanofiltration	117
Potenciometrický signál zinkové amalgamové elektrody pro detekci koncentračních změn síranu zinečnatého vyvolaných jeho nanofiltrací	
<i>Ladislav NOVOTNÝ, Veronika KOČANOVÁ, Abraham KABUTEY, Aneta KARÁSKOVÁ, Libor DUŠEK, Renáta PETRÁNKOVÁ, Petr MIKULÁŠEK</i>	
Tentative assessment of the agglomeration kinetics of waste nanoparticles based on its partial similarity to the electrosorption processes	124
Pokusný odhad aglomerace odpadních nanočástic založený na částečné podobnosti s elektrosorpčními procesy	
<i>Ladislav NOVOTNÝ, Abraham KABUTEY, Kateřina HRDÁ</i>	
Economical Efficiency of Biological Reductive Dechlorination for Decontamination of Hexachlorocyclohexane-Contaminated Soil	132
Ekonomická efektivita biologické dechlorace zemin kontaminovaných hexachlorocyklohexanem	
<i>Jakub DYNTAR, Dana STRACHOTOVÁ, Tereza HNÁTKOVÁ</i>	
The effect of caesium ions on a natural anaerobic microbial community	140
Vliv cesných iontů na přirozené společenstvo anaerobních bakterií	
<i>Rojina SHRESTHA, Jana STEINOVÁ, Alena ŠEVCŮ, Hana KOVÁŘOVÁ, Tomáš ČERNOUŠEK, Jakub KOKINDA, Romana HADRAVOVÁ</i>	
Fly ash as a new sorbent for CO₂ emissions reduction	146
Úletový popel jako nový sorbent pro snižování emisí CO ₂	
<i>Barbora MIKOLOVÁ, Marek STAF</i>	
Problematic quality requirements for secondary fuels from pyrolysis technologies	158
Prehľad problematických požiadaviek na kvalitu druhotného paliva z pyrolýznych technológií	
<i>Juraj MUSIL, Emília HRONCOVÁ, Juraj LADOMERSKÝ, Anna BOHERS</i>	
Black liquor gasification as means of efficient cogeneration technology – a model study	174
Splyňovanie čierneho lúhu ako efektívna kogeneračná technológia – modelová štúdia	
<i>Miroslav VARINY, Michal HRUŠKA, Otto MIERKA</i>	
Decomposition of toluene by using low-temperature plasma discharge	183
Rozklad toluenu za pomoci nízkoteplotného plazmového výboje	
<i>Pavel LEŠTINSKÝ, Barbora GRYCOVÁ, Adrian PRYSZCZ</i>	
Testing Toxicity of Water Contaminated by Oils	190
Testovanie toxicity vody kontaminovanej olejmi	
<i>Helena HYBSKÁ, Ivana KNAPCOVÁ, Jarmila FIALOVÁ, Darina VEVERKOVÁ</i>	
Thermal Desorption of Pretreated Acid Tar	198
Termická desorpcia predupravených kyslých ropných kalov	
<i>Anna BOHERS, Emília HRONCOVÁ, Juraj LADOMERSKÝ</i>	
Změny nernstovského potenciometrického chování stříbrné a stříbrné amalgámové elektrody během iontoměničových úprav vody	209
Changes in Nernstian potenciometric behavior of the silver and silver amalgam electrode within the ion-exchanged treatment of water	
<i>Ladislav NOVOTNÝ, Abraham KABUTEY, Renáta PETRÁNKOVÁ, Petr LANGÁŠEK</i>	

Problematika zanášení membrán a scalingu při zpracování skládkových výluhů membránovými technologiemi	214
Membrane fouling and scaling in the treatment of landfill leachates by membrane technology	
Michal KULHAVÝ, Jiří CAKL, Lukáš VÁCLAVÍK, Jiří MARŠÁLEK	
Odstraňování reziduí léčiv z vodných roztoků pomocí nanofiltrace	225
Removal of Drug Residues from Aqueous Solutions by Nanofiltration	
Jiří CUHORKA, Markéta KAŠPAROVÁ, Petr MIKULÁŠEK	
Sledování pesticidů ve vodách s využitím voltametrických metod	235
Monitoring of pesticides in water using voltammetric methods	
Renáta ŠELEŠOVSKÁ, Lenka JANÍKOVÁ, Jaromíra CHÝLKOVÁ	
Průběžná kontrola oxidační stability průmyslových paliv a maziv – cesta vedoucí ke snižování produkce odpadů	245
Continuous control of fuels and oils oxidation stability – way of waste reduction	
Jaromíra CHÝLKOVÁ, Lenka JANÍKOVÁ, Renáta ŠELEŠOVSKÁ	
Vysokoteplotné spracovanie a zhodnocovanie vyradených elektrochemických článkov a batérií plazmovým tavením	255
High-temperature processing and recovery of rejected electrochemical cells and batteries plazmovým tavením	
Mária ČARNOGURSKÁ, Marián LÁZÁR, Peter KURILLA, Tomáš BRESTOVIC, Natália JASMINSKÁ, Peter LUKÁČ, Romana DOBÁKOVÁ	
Srovnání vlivu mikromletého betonu a mramorové moučky na mechanické vlastnosti cementových past	262
Comparison between the impact of micronized waste concrete and marble additions on mechanical properties of cementitious pastes	
Zdeněk PROŠEK, Jaroslav TOPIČ, Jakub DUREJE, Jan TREJBAL	
Vliv jemnosti recyklované betonové moučky na vývin hydratačního tepla a vliv jejího množství na mechanicko-fyzikální vlastnosti cementové pasty	268
Influence of fineness of recycled concrete powder on the heat evolution and influence of its amount on mechanical-physical properties of cement paste	
Jaroslav TOPIČ, Zdeněk PROŠEK, Josef FLÁDR, Pavel TESÁREK	
Nerecenzované a komerční příspěvky / Not-peer-reviewed and commercial papers	
Smuteční oznámení	276
Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav environmentálního a chemického inženýrství	277

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 2018, číslo 2

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 Bednářík, CSc.; doc. Ing. Vladimír Čablík, CSc.; prof. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.; prof. Ing. Tomáš Havlík, DrSc.; prof. Ing. František Hrdlička, CSc.; Ing. Slayomír Hredzák, CSc.; prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D.; prof. Ing. František Kaštánek, CSc.; doc. RNDr. Jana Kotovicová[†], Ph.D.; 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, PhD.; Ing. Lenka Svecova, Ph.D.; doc. Ing. Miroslav Škopán, CSc.; prof. Ing. Lubomír Šooš, PhD.; prof. dr. hab. inž. Barbara Tora.

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 4. 2018. Vychází: 18. 6. 2018



Úvodní slovo šéfredaktora

Vážení čtenáři,

jistě jste v poslední době zaznamenali šílenství kvůli nařízení GDPR. Rovněž já jsem mu, byť nedobrovolně a nejspíš zbytečně, podlehl a žádal vás o souhlas, že smím shromažďovat vaši e-mailovou adresu pro zasílání aktualit z redakce tohoto časopisu.

Těch souhlasů došlo celkem ke dvěma tisícům, byť některé jistě jsou duplicitní. Někteří respondenti totiž budou roztržitostí, nebo pro jistotu mi ten souhlas poskytli dvakrát. Pokud někdo má zájem o zasílání těchto aktualit a mou žádost o souhlas nedostal či přehlédl, může tak učinit dodatečně [ZDE](#). Ujišťuji, že adresu budu používat pouze pro rozesílání aktuálních informací okolo tohoto časopisu (oznámení o zveřejnění nového čísla, připomínání redakčních uzávěrek, novinky okolo Scopusu či impakt-faktoru apod.) a aktualit souvisejících s konáním Týdne výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí (TVIP) a symposia ODPADOVÉ FÓRUM. Zkrátka tak, jak jsem to činil dosud.

I když mi registrace „souhlasů“ přidělala dost práce, radost mi udělal jejich počet a převážně pozitivní reakce. Rovněž chápu ty, kteří z jakéhokoli důvodu mi napsali, že o zprávy nemají zájem. Jen nechápu těch pár rozhořčených, vyhrožujících. V asi dvou případech se až pisatelům divím, kolik času musel věnovat psaní takové odpovědi, když stačilo napsat „Nesouhlasím“ a nebo taky nenapsat nic. Od června totiž nikdo, od koho nebudu mít uvedený souhlas, již zprávy z redakce dostávat nebude. Znovu připomínám, že požádat dodatečně o zasílání zpráv lze kdykoliv na www-stránkách časopisu. Zrušit zasílání můžete rovněž kdykoli, a to tak, že mi napíšete na adresu prochazka@cemc.cz.

Na závěr připomínám, že redakční uzávěrka příštího čísla je mimořádně již 28. 6., dalšího pak 8. 10. 2018.

Ondřej Procházka

Editorial

Dear readers,

from now on only those who have given GDPR approval will receive news from the editorial office. If you have not already done so, you can give us your consent using the [HERE form](#).

The editorial closure of the nearest number is extremely shifted already on June 28, 2018, the next is October 8, 2018.

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 i se zabudovanými obrázky a tabulkami, tak zvané „**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 dál 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, abyhom příjmově pokryli náklady spojené s vydáváním časopisu, vybíráme publikační poplatek ve výši 200 Kč za každou stránku u příspěvků v anglickém jazyce, u ostatních je 500 Kč za stránku. Uvedené částky jsou bez DPH. V případě nepublikování příspěvku v důsledku negativního výsledku recenzního řízení je tato částka poloviční.

Uzávěrka nejbližšího čísla časopisu WASTE FORUM je 28. června 2018, další pak 8. října 2018.

For authors

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

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

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

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

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

Revenue to cover at least the costs associated with the issuance of the magazine, we select a publication fee **200 CZK per each new page for articles reviewed part of issue and CZK 500 for every new page for contributions in the second part of the issue**.

The deadline of the next issue is on June 28, 2018, more on October 8, 2018.

The reduction of COD in wash wastewater from regeneration of sand filters

Libor DUŠEK^a, Anna KREJČOVÁ^a, Petr HERINK^b, Dušan KOVÁČ^c

^a Institute of Environmental and Chemical Engineering, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice 53210, Czech Republic
e-mail: libor.dusek@upce.cz

^b Glanzstoff Bohemia s.r.o., Terezínská 60, 410 02 Lovosice, Czech Republic

^c Department of Technological Equipment of Buildings, Faculty of Engineering, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, CZ 165 00, Prague 6 – Suchdol, Czech Republic

Summary

The paper describes the reduction of COD and TOC in wastewater from the production of viscous fibers produced by the washing of sand filters on a laboratory scale. In addition to a significant concentration of zinc (8 – 30 mg), these waters also exhibited high values of COD (7 – 10 g/l) and TOC (2.5 – 3.1 g/l) respectively. A lot of organic substances, especially hemicellulose, residues of viscose fibers and non-ionic surfactants, are to be blamed for this. The organic matrix consisted of both solid and dissolved components, and therefore filtration was used for pre-treatment. The filtration itself has reduced the organic pollution by about 40 – 50 % depending on the porosity of the filter used. Pre-treated wastewater was further oxidized by Fenton oxidation using 30% hydrogen peroxide and electrochemically generated Fe²⁺ ion in a 1:10 and 1: 100 molar ratios. Fenton oxidation has proven to be a highly effective tool for both COD and TOC reduction during 5 – 7 hours of oxidation, with a COD decrease by up to 95 % and a TOC decrease by 83 – 91 %. It is obvious that there is a considerable degree of mineralization of the dissolved organic matter in this case. The subsequent neutralization of the oxidized water to pH = 7.25 – 7.5 led to the simultaneous precipitation of iron ions and Zn²⁺ions. After their filtration, the zinc concentration dropped below 1 mg/l.

Ozonation is an appealing way of purifying wastewater, as it allows water to be oxidized without pre-treatment. However, the output of the available OZONSTAR 100 ozonizer with the hourly production of 1g of O₃ was too low. Estimated required ozonizer output for a given type of wastewater is at least 0.1 – 0.2 kg O₃/h per 1 m³. Nevertheless, both key group parameters of COD and TOC decreased in this case.

Key words: Waste water oxidation, Filtration pre-treatment, Fenton oxidation and direct ozonation.

Introduction

This work was created thanks to the intention of Glanzstoff Bohemia spol. s r.o. to minimize the amount of oxidizable organic matrix present in the sand filtration wash wastewater which contributes to the stable quality of the spinning bath and hence to the quality of the viscose fibers produced. Although the wastewater is cleaned centrally in a mechanical-biological water treatment plant, which is operated by another chemical plan on the grounds, the discontinuous wastewater discharges cause due to high values of COD and TOC local variations of these group parameters at the water treatment plant and may also be a reason for an exceptional exceeding of permitted maximum values¹.

For the collected samples of wash wastewater from sand filters, the values of COD_{Cr} in the range of 7,600 – 9,500 mg/L and TOC in the range of 2,500 – 3,100 mg/L were characteristic and the total nitrogen concentration (TN) ranged from 140 to 175 mg/L. The observed proportion of BOD₅/COD = 0.29 indicates a more difficult biodegradability. The total concentration of Cr ions (below <0.01 mg/L), Ni (0.055 – 0.086 mg/L), Fe (<0.01 – 0.165 mg/L) and especially Zn²⁺ (8.5 – 30 mg/L) was determined by using ICP-AES analyses of samples.

The high concentration of Zn²⁺ is related to the wastewater zinc separation technology, which is based on separation in two ion exchange columns that alternate in the regeneration and washing cycle². The columns are filled with a strongly acidic Lewatit MonoPlus S108 cation exchanger, working in a Na⁺-cycle (after depletion of the useful cation exchanger capacity, the charge is reclaimed with 10 – 14 % sodium sulphate solution from the calcined sodium sulphate plant). Here, the water from the rinsing of the viscose fiber is regenerated from the spinning and plastifying bath residues. The wash water use is contaminated with zinc sulphate, sulfuric acid and cellulose, hemicellulose and surfactant residues. Before entering the ion exchanger, the wash water is degassed of the decisive proportion of dissolved carbon disulfide and hydrogen sulphide (these have been catalytically oxidized by the SULFOX technology since 2004) and then filtered on a sand filter. Here, residues of cellulosic fibers and hemicellulose are captured, which would otherwise impregnate the ion exchange layer and thus increase the hydraulic loss.

The washing water analyzed and tested by us comes from the regenerative washing of these sand filters. Visually, the water was dark brown, slightly smelly, showing the presence of a solid fraction and, after mixing, also a sign of foaming due to the presence of non-ionic surfactant residues. Our intention was to find suitable combinations of a separation and cleaning operation that would enable, after the following optimization, to implement a technologically and economically feasible solution minimizing the impact of discontinuously discharged wash wastewater from sand filters to the COD value of the wastewater flowing at the Lovochemie a.s. water treatment plant.

Since the collected samples of the wash wastewater always showed the presence of a solid filterable fraction, a pH in the range of 4.7 – 5.2, and also a considerable electrolytic conductivity k = 1000 – 1400 mS/m due to the presence of sodium and zinc sulphate, two alternatives were experimentally tested on a laboratory scale. Both of these alternatives are based on a common pre-treatment of wash wastewater by filtration or microfiltration³, removing the solid fraction of the organic matrix present (mainly fiber residues and precipitated hemicellulose fraction). The first alternative verified the possibility of applying Fenton oxidation⁴, where due to the high conductivity, the electrochemical dissolution of the sacrificial steel anode as the source of Fe²⁺ ion catalysts can be applied. In this case, sacrificial electrodes from two materials - stainless steel and structural steel - were tested, see the experimental part. The second promising alternative was the oxidation of filtered wastewater by ozone. Although this solution is economically more costly from the point of view of initial investments, the cost of ancillary chemicals is avoided in the case of ozone production, which is beneficial to operating costs. Also, the previous pH adjustment necessary for Fenton oxidation and the subsequent neutralization of oxidized water and filtration of precipitated ferrous-iron sludge containing the fraction of precipitated and adsorbed organic matrix is avoided. On a laboratory scale, verification of this alternative also had its justification.

Although other oxidizing reagents are also available, their use is either ecologically problematic (e.g. formation of AOX due to partial halogenation of the organic matrix)⁵⁻⁸ or their electrochemical potential does not guarantee sufficient COD reduction⁹⁻¹¹.

Experimental part

The experiments were carried out on real wastewater, hereinafter referred to as WW1 and WW2 samples, taken 1 minute after the flow from the outlet of both alternately operating sand filters settled. For pre-treatment of WW1 and WW2 by filtration under laboratory pressure, Filpap K2 folded filters with a 150 mm diameter, designed for coarse and rapid filtration (32s according to ČSN 50 0338) and capturing particles above 8 µm, were used.

After pre-filtration, the WW1 and WW2 wastewaters were oxidized with a continuously generated Fenton's reagent. This reagent was prepared from the continuously added 30% hydrogen peroxide, a flow rate of 1 mL/h and Fe²⁺ ions, which were supplied from the electrochemically dissolved sacrificial anode. The concentration of Fe²⁺ was controlled by the current density of the sacrificial anode ¹². This anode was either made of austenitic AISI304 stainless steel (C 0.08 max. %, Cr 18 – 20 %, Fe 66.345 – 66.374 %, Mn 2.0 % max., Ni 8 – 10.5 %, P 0.045 %, S 0.03 %, Si 1.0 % max.) or of low-grade steel of class 11320 (composition C 0.05 %, Mn 0.30 %, Si 0.05 %, P 0.011 %, S 0.011 %). In the case of the AISI304 anode, the molar ratio of Fe²⁺ / H₂O₂ was 1 : 100, and for the 11 373 steel anode (DIN USt 37-2), this ratio was about 1:10. The 6 mm rod cathode used was made of 99.95 Ti (Alfa Aesar supplier). The distance of both electrodes was 2 cm. The pH of the wastewater was pre-treated to the initial value of 2.8.

The oxidation was carried out for 5 – 7 hours in a 250 mL undivided, stirred, one-chamber electrolyzer tempered at the temperature of 25 °C. The electrolyzer was powered by a DC Power Supply SDP-2210 switched laboratory power supply unit (Manson, Kwai Chung, N.T., Hong Kong). Thereafter, the oxidized water was stirred for 2 hours and then alkalinified by the addition of 0.5 mol/L sodium hydroxide solution to pH = 7.25. Subsequently, the precipitated Fe hydrate sludge was filtered off. Any residual hydrogen peroxide that would influence the results of the COD test was removed by heating the sample to 65 – 70 °C for 15 minutes in the presence of platinum black catalyzing its decomposition. In the treated wastewater, the conductivity was then measured and the sample was passed to a COD_{Cr}, TOC, TC, IC, and TN parameter analysis. In addition, the concentration of total residual iron, chromium, nickel and also zinc was determined by an ICP-AES.

The equipment consisting of an OZONSTAR 100, i.e. an ozone generator using the glow from air oxygen, an air dryer SV75, ozone destroyer AD60, circulating pump ROS1 and ozonization reactor RO140 (producer: OZON MORAVIA s.r.o) with an hourly capacity of 1g O₃, built-in into a frame construction, was used for the ozonolysis of wastewater WW1 and WW2. Besides the filtration, the wastewater used was not pre-treated otherwise. Due to the low ozonizer capacity and the need to oxidize at least 30 liters of wastewater, the WW1 and WW2 wastewater samples were pre-diluted with 1:10 demineralized water to a total volume of 30 liters. The samples were then exposed to the effects of ozone for 5 hours, with COD and TOC being continuously determined. The results obtained were then recalculated to the initial concentration of COD and TOC.

The conductivity of WW1 and WW2 wastewater were controlled by conductometers (WTW Cond 340i and WTW Cond 3210, Germany). The pH control and adjustment were performed using an automatic titrator TitraLab 856 (Radiometer analytical, Lyon, France) or a pH meter (Accumet AB15 Basic, Fisher Scientific, USA). Sulphuric acid (96% H₂SO₄) and sodium hydroxide, which were used for the adjustment of pH, were supplied by Lach-Ner, s.r.o. (Czech Republic), with the analytical grade (p.a.) purity.

The determination of the total carbon content, TC, TIC, and TN was performed with the analyzer TOC/TN Formacs^{HT/TN}(Skalar Company, Nederland), using CSN EN 1484, Ref. ¹³. The analyzer is equipped with two detectors: an NDIR detector for determination of carbon dioxide, and a chemiluminescence detector ND 25 for determination of nitrogen. The analyzer is completely operated by means of the respective software. The standard solutions for calibration of the TOC/TN analyzer were prepared according to the rules in the EPA 415.2 and EPA 9060A methods ¹⁴⁻¹⁵. According to these standards, the basic solution (containing 1,000 mg C/l) for the determination of TC is prepared from anhydrous potassium hydrogen phthalate. The stock solution for determination of IC, which contains 1,000 mg C/l, is prepared from anhydrous sodium hydrogen carbonate. The nitrogen standard, which contains 1,000 mg N/l, is prepared from ammonium sulfate and potassium nitrate.

The elemental analysis of chromium, nickel, zinc and iron was carried out with a sequential, radially viewed ICP (Inductively Coupled Plasma) atomic emission spectrometer INTEGRA XL 2 (GBC, Dandenong Australia), equipped with the concentric nebulizer and the glass cyclonic spray chamber (both Glass Expansion, Australia). The analytical lines used were: Cr 284.325 nm, Ni 221.647 nm, Zn 213.856 nm and Fe 259.940 nm. The operation conditions of the ICP-OES analysis were: the sample flow rate 1.5 mL·min⁻¹, plasma power 1,000 W, plasma, auxiliary and nebulizer gas flow rate were 10, 0.6 and 0.65 L·min⁻¹, respectively, photomultiplier voltage 600 V, view height 6.5 mm, three replicated

reading on-peak 1s, fixed point background correction. For an instrumental calibration, the calibration standards were used: Cr 1 – 0.5 – 0.1 – 0.05 – 0.01 mg/L, Ni 1 – 0.5 – 0.1 – 0.05 – 0.01 mg/L, Zn (i) 100 – 50 – 10 – 5 – 1 and (ii) 1 – 0.5 – 0.1 – 0.05 – 0.01 mg/L, Fe (i) 10 – 5 – 1 – 0.5 – 0.1 and (ii) 1 – 0.5 – 0.1 – 0.05 – 0.01 mg/L. The calibration standards were prepared using commercially available standard solutions of Cr, Ni, Zn and Fe containing 1 g/L (SCP, Baie D'Urfé, Canada). Limits of detection (the concentration equal to three times standard deviation in the place of background correction) were 5 µg/L for Fe and 2 µg/L for Cr, Ni and Zn.

A DR 2800-portable spectrophotometer (Hach Lange GmbH) with 340 to 900 nm wave length range (tungsten halogen lamp) and referent ray to compensate the lamp wear and power fluctuation was used to measure COD¹⁶. The devise has an integrated system for barcode reading of the prepared tests, with ten measurements for rotation and elimination of wrong reading caused by prepared cuvettes wasting. The method for the determination of COD in wastewater samples using cuvette tests is based on addition of 2 mL of sample to the cuvette, which is heated in LT 200-thermo-reactor (Hach Lange GmbH) for 2 h at 148 ± 3°C. After cooling, the cuvette is inserted into the spectrophotometer and measured. Depending on the concentration, cuvette test for COD LCK 914 (5 to 60 g/L) and LCK114 (150 to 1000 mgO₂/L) are used. COD Standard Solution of 1000 ± 1 mg/L COD (Hach-Lange GmbH) were used for the validation measurements.

Results and discussion

Analysis of the samples

The WW1a WW2 wastewater samples taken were visually dark brown, slightly smelly and showed the presence of solids, and after mixing, also a sign of foaming. The initial analysis, which is summarized in Table 1, shows that the samples contained, in particular, residual zinc at a concentration of approximately 8.6 – 30.0 mg/L. The concentration of chromium, nickel and iron is either comparable to the concentration in the Elbe water used or is slightly increased due to corrosion of pipes and machinery. The samples, however, contain a significant proportion of organic pollutants, also in undissolved form, as evidenced by the established COD_{Cr} and TOC values. Simultaneously with the total organic carbon parameter, total carbon and inorganic carbon were determined, which corresponds to the presence of carbonates and bicarbonates respectively. The total content of TN nitrogen present only illustrates the nature of the organic matrix.

Table 1: Summary of results of the WW1 and WW2 wash wastewater analysis from the sand filters outlet

Samples	pH	K [mS/m]	COD _{Cr} [mg/L]	TC [mg/L]	TOC [mg/L]	IC [mg/L]	TN [mg/L]	c _{Cr} [mg/L]	c _{Ni} [mg/L]	c _{Zn} [mg/L]	c _{Fe} [mg/L]
WW1	5.142	1023	7632	2560	2524	36.07	139.08	<0.01	0.053	8.613	<0.01
WW2	4.668	1402	9369	3123	3082	41.02	174.33	<0.01	0.086	29.60	0.163

Pre-treatment by filtration

Prior to further treatment of WW1 and WW2, the solid organic fraction was filtered off. After filtering, The WW1 and WW2 samples were again subjected to analysis to determine the COD_{Cr}, TOC, TC, IC and TN parameters. By filtration, the COD value was reduced in the WW1 from 7632 mg/L to 4121 mg/L and in the WW2 from 9369 mg/L to 4754 mg/L compared to the initial values, which represents a decrease in this quantitative parameter by 46 % and 50.1 %, respectively. Due to relatively easy implementation, the results achieved therefore justify the inclusion of wastewater filtration as a pre-treatment. Due to the fact that no significant pH change during the filtration and no observable precipitation of metal ions

accompanied by a significant change in conductivity occurred, their concentrations in wastewater were not determined. The results of the analyses are summarized in Table 2.

Table 2: Summary of results of the WW1 and WW2 initial analyses after pre-treatment by filtration

Samples	pH	K [mS/m]	COD _{Cr} [mg/L]	TC [mg/L]	TOC [mg/L]	IC [mg/L]	TN [mg/L]
WW1	5.150	1020	4121	1377	1358	19.5	76
WW2	4.822	1426	4674	1577.5	1520	57.5	91.5

Oxidation with Fenton's reagent

The filtered WW1 and WW2 samples were subjected to oxidation by continuous in-situ-generated Fenton's reagent from continuously-dosed 30% hydrogen peroxide and continuously electrochemically dissolved sacrificial anodes. During the oxidation, changes in pH, electrolytic conductivity, and temperature were monitored and the corrosion of the sacrificial anode was gravimetrically monitored together with the hydrogen peroxide dosage. From this corrosion, the total iron concentration in the oxidized water was calculated as well as the ratio of this concentration to the concentration of hydrogen peroxide. In the case of the AISI 304 anode, the molar ratio of hydrogen peroxide to total iron was 1:100. When the carbon steel 11373 anode was used, this ratio was 1:10. The power consumption required to electrochemically dissolve the sacrificial anode can be calculated using the following equation,

$$E = \frac{U \cdot I \cdot t}{V}$$

where E is the specific energy consumption expressed in kWh/m³, U is the voltage, I is the direct current flowing in the electrolyzer, t is the time, and V is the volume of wastewater treated ¹². The time course of changes in process parameters during the experiments is summarized in Table 3.

The results obtained by the WW1 and WW2 oxidation pretreated by filtration clearly show that Fenton oxidation results in both a drastic decrease in COD and a significant decrease in TOC, see Table 4. This shows that oxidation takes place up to the stage of organic matrix mineralization with CO₂ release. The process was tested with two types of sacrificed anodes and with two ratios of H₂O₂ : Fe 100:1 and 10:1. It is obvious that the ratio of H₂O₂ : Fe 1:10 is more favorable for both samples of wastewater at the previous pH adjustment to 2.8. For this purpose, it seems more advantageous to feed catalyzing Fe²⁺ with a continuously sacrificed anode of class 11320 steel which corrodes at a sufficient speed already at low current densities i = 15 A/m².

This, in the case of the oxidized WW1 and WW2, represented energy consumption of 0.32 – 0.7 kWh/m³ during the 5-hour oxidation cycle. Following the pH adjustment by neutralizing the oxidized wastewater to pH = 7.25 – 7.5, iron hydroxides are precipitated and, after filtration, the residual iron concentration <0.06 mg/L is not an environmental problem. At the same time, iron precipitation also results in synergic precipitation of Zn²⁺ ion, as evidenced by the ICP-AES analyses. Its concentration after precipitation also did not exceed the concentration of <0.06 mg/L. To achieve these values, it is, however, necessary to adjust the pH after oxidation to 7.25 – 7.5.

Table 3: Time change of operating parameters (pH, conductivity, input potential, instantaneous current and input), AISI304 and 11320 sacrificed anode losses and corresponding Fe, Ni and Cr concentrations, and current molar ratio of the continuously dosed 30% hydrogen peroxide to the total concentration of iron

Time [h]	pH	K [mS/m]	U [V]	I [A]	P [W]	CE [kWh/m ³]	m _{anode} [g]	c _{Fe} [mg/L]	c _{Ni} [mg/L]	c _{Cr} [mg/L]	n _{H₂O₂} /n _{Fe}
0	2.80	1023	5.50	0.095	0.523	0.000	23.5260	0.00	0.00	0.00	-
1	2.90	1133	5.60	0.102	0.571	2.285	23.5184	20.52	3.19	5.78	107
2	2.99	1112	5.62	0.100	0.562	4.496	23.5096	44.28	6.89	12.46	99
3	3.05	1119	4.81	0.100	0.481	5.772	23.5041	59.13	9.20	16.64	111
4	3.07	1117	5.20	0.100	0.520	8.320	23.4965	79.65	12.39	22.42	110
5	3.10	1113	5.40	0.980	5.292	10.584	23.4881	102.33	15.92	28.80	107
0	2.80	1435	3.60	0.100	0.360	0.000	23.4863	0.00	16.67	30.17	-
1	2.83	1432	3.57	0.098	0.350	1.399	23.4782	21.87	20.08	36.33	100
2	2.88	1431	3.42	0.107	0.366	2.928	23.4699	44.28	23.56	42.64	99
3	2.92	1427	3.67	0.102	0.374	4.492	23.4637	61.02	26.17	47.35	108
4	2.98	1424	3.44	0.098	0.337	5.394	23.4566	80.19	29.15	52.74	109
5	3.06	1427	3.57	0.100	0.357	7.140	23.4476	104.49	32.93	59.58	105
0	2.81	1017	2.84	0.012	0.034	0.000	23.4476	0.00	-	-	-
1	2.88	1013	2.77	0.010	0.028	0.111	23.3712	206.28	-	-	11
2	2.94	1021	2.69	0.010	0.027	0.215	23.2954	410.94	-	-	11
3	3.06	1026	2.82	0.012	0.034	0.406	23.2211	611.55	-	-	11
4	3.17	1024	2.97	0.012	0.036	0.570	23.1392	832.68	-	-	11
5	3.24	1021	2.88	0.012	0.035	0.691	23.0471	1081.35	-	-	10
0	2.78	1499	1.54	0.012	0.018	0.000	22.6048	0.00	-	-	-
1	3.27	1426	1.32	0.120	0.158	0.063	22.5194	230.58	-	-	9
2	3.21	1428	0.75	0.012	0.009	0.072	22.4447	432.27	-	-	10
3	3.22	1429	0.63	0.012	0.008	0.076	22.3717	629.37	-	-	10
4	3.23	1428	0.96	0.012	0.012	0.154	22.3005	821.61	-	-	11
5	3.27	1432	1.32	0.012	0.016	0.317	22.2392	987.12	-	-	11
6*	3.21	1418	1.17	0.012	0.014	0.337	22.1640	1190.16	-	-	11
7*	3.09	1414	1.21	0.012	0.015	0.407	22.1007	1361.07	-	-	11

* The test of WW2 wastewater, using an anodized 11320 steel anode, was extended from 5h to 7h after a 5h continuous evaluation

In view of the degradation of the organic matrix, the decrease in COD_{Cr} and TOC values is decisive. The initial value of COD_{Cr} for WW1 was 4,121 mg/L and for WW2 4,674 mg/L. After 5 hours of oxidation, the WW1 values dropped to 270 mg/L and the WW2 values dropped to 1,736 mg/L (apparently, all hydrogen peroxide was already exhausted). When the oxidation was prolonged to 7 hours in the case of WW2, the final decrease in COD was to 432 mg/L. This represents a reduction in COD by 93.4 % for WW1 and by 63 % for WW2 after 5 hours and about 91% after 7 hours of oxidation. The initial TOC concentration values for WW1 were 1,358 mg/L and for WW2 1,520 mg/L. After the 5-hour oxidation, WW1 decreased to 94 mg/L (93% decrease in TOC). For WW2, TOC decreased to 872 mg/L (42.6 %) and to 275 mg/L after 7h oxidation (81.9 %). All this assuming a molar ratio of H₂O₂: Fe 10:1 at pH 2.8.

Table 4: Summary of results of the analyses after Fenton oxidation of the WW1 and WW2 samples

Samples	K [mS/m]	COD _{Cr} [mg/L]	TC [mg/L]	TOC [mg/L]	IC [mg/L]	TN [mg/L]	C _{Cr} [mg/L]	C _{Ni} [mg/L]	C _{Zn} [mg/L]	C _{Fe} [m/L]
WW1 _{steel AISI30}	1023	2085	870	856	14.0	78.0	28.44	11.7	11.27	78.03
WW1 _{steel 11320}	1021	270	182	94	87.5	48.5	0.012	0.41	3.011	<0.01
WW2 _{steel AISI30}	1463	2349	1101	1076	24.6	79.0	-	-	-	-
WW2 _{steel 11320}	1432	1736	937	872	65.0	71.5	0.014	0.245	0.245	0.020
WW2 _{steel 11320}	1414	432	339	275	64.0	59.5	<0.01	0.319	0.057	0.056

Oxidation by using an ozonizer

After a 5-hour ozonolysis of 30 l of diluted WW1 or WW2 wastewater, the OZONSTAR 100 ozonizer with an hourly capacity of 1g O₃ achieved a decrease of CODs from 4,576 mg/L to 3,127 mg/L in WW1, which represents a decrease of 31.6 %. In the case of WW2, a decrease of 32.5% was achieved and the ozonation was reproducible. At the same time, a partial mineralization of the organic matrix occurred, as indicated by a decrease in TOC from 1,418 mg/L to 1,269 mg/L (10.5 %) in WW1, respectively by a decrease of 11.6 % in WW2. It is obvious that the power of the available ozone generator was inadequate and more efficient equipment would be needed for efficient wastewater oxidation. If it were necessary to oxidize about 10 m³ of wastewater within 5 hours, a device with an hourly output of about 1 – 2 kg of ozone would be necessary.

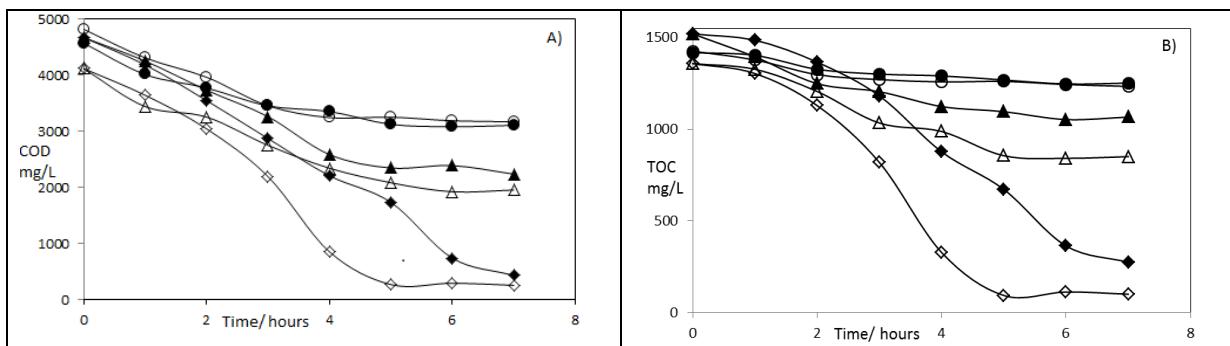


Figure 1: A) Decrease in COD depending on time for WW1 and WW2, B) Decrease in TOC depending on time for WW1 and WW2, where ● is ozonation of WW1, ○ is ozonation of WW2, ▲ is Fentons oxidation of WW1 with sacrificed anode from Steel AISI304, △ is Fentons oxidation of WW1 with sacrificed anode from Steel 11373, ■ is oxidation of WW2 with Fenton's reagent and sacrificed anode from Steel AISI304 and ◆ is oxidation of WW2 with Fenton's reagent and sacrificed anode from Steel 11373.

Conclusions

The analysis of wash wastewater from the outlet of sand filters has proven its high organic pollutants to be probably residual viscose fibers, hemicellulose and non-ionic surfactants, which corresponds to the high COD value in the range of about 7-10,000mg/l and the TOC value fluctuating in the range of 2.5 – 3.100 mg/L. Also, pH around 4.7 – 5.2 and residual Zn²⁺ concentration of 8 – 30 mg/L does not allow this water to be recycled in the production or discharged without prior treatment. Experimentally, it has been proven that a significant amount of organic pollutant of about 40 – 50 % is removable by filtration. This is

an economically advantageous solution to lower the COD indicator, with the TOC parameter that affects the concentration of organic carbon also decreasing to the same extent, see Table 2.

Ozonization of filtered wastewater is an attractive way of cleaning it, since it allows water to be oxidized without prior pH adjustment. However, the available ozonizer OZONSTAR 100 with an hourly output of 1g O₃ was too weak. Estimated required ozonizer output for intended operation is at least 0.1 – 0.2 kg O₃/h per 1m³. Most such powerful ozonizers, however, do not work with pre-dried air, but with pure oxygen. This alone increases the initial investment in addition to a powerful ozone generator with a suitable oxygen source. Nevertheless, it has been experimentally proven that not only a partial oxidation of the carbon matrix accompanied by a decrease in COD but also its mineralization to carbon dioxide and water occurs due to ionization. Evidence for this statement is the decrease in the TOC parameter for both oxidized wastewater samples. In this context, it should be noted that ozonization itself is not capable of reducing the concentration of Zn²⁺ ions.

The study has clearly demonstrated that the COD parameter can be reduced within 12 hours by up to 95 % by the combination of wastewater pre-treatment by filtration and subsequent treatment by either an optimized Fenton oxidation or ozonization process. Along with the decrease in COD, the organic carbon concentration was also reduced, as evidenced by the 83 – 91% decrease in TOC. This allows a highly effective solution to the problem of COD reduction in wash wastewater of sand filters. In this regard, Fenton's reagent oxidation, which achieves a more efficient mineralization of pollutant organic matter due to the higher electrochemical potential of the hydroxyl ion compared to ozone, seemed to be more efficient. Fenton's reagent oxidation, however, requires a prior treatment of the wastewater pH by acidification with sulfuric acid to a value of 2.5 – 2.8 and, after oxidation, subsequent neutralization and filtration of the resulting sludge. Concurrently with the iron ions, also residual zinc is precipitated and its concentration drops below 1 mg/L, which finally enables the recycling of wash wastewater. This side effect of zinc separation is also welcome, although the original assignment concerned only the reduction of COD and TOC.

As the source of Fe²⁺ ions, sacrificial anodes made of austenitic AISI 304 stainless steel and grade 11320 carbon steel were tested. During the experiments, the sacrificial carbon steel anode was shown to be more suitable for reasons of higher current efficiency when being dissolved, or a cheaper source of Fe²⁺ ions. The stainless steel sacrificial anodes have proven to be worth in cases of a need for high precision dosing of low Fe²⁺ ion concentrations at low current densities¹². In the case of designing systems that oxidize larger amounts of wastewater with a high COD value, their use in terms of acquisition and operating costs is uneconomic. In addition, there is no risk of secondary contamination of purified water by Cr³⁺ and Ni²⁺ ions.

Although the experiments were carried out for the particular need of the operation in Glanzstoff Bohemia spol. s r.o. and only on two samples of wastewater WW1 and WW2 collected, which makes the statistical processing more difficult, the obtained results can be linked and used, for example, for wastewater from the production and processing of pulp and cellulose. It is somewhat difficult to compare the results achieved with other publications, although they describe similar issues on a similar type of wastewater, but which differ from case to case by the degree of contamination and the required operating parameters. Yet, the work by Prabir¹⁸, who describes an 88% reduction in COD the initial value of which was 2,400 mg/l in wastewater from viscose fiber production by the use of electro-Fenton reaction during 50 minutes, is worth mentioning. However, the applied current density was 45 A/m², which required energy consumption of 1.7 kWh/kg of COD. The process described here works with a current density of 15 A/m². If we assume that the pre-treatment filtration has an efficiency of about 50 %, the electrode oxidation at a lower current density and the reaction time extended to 5 h consumes about 0.1 – 0.15 kWh/kg of COD. A more detailed overview of modern trends in electro-Fenton oxidation application can be found in the work by Nidheesh¹⁹.

References

1. Oznámení záměru zpracovaného dle zákona č. 100/2001 Sb., o posuzování vlivů na životní prostředí, podle přílohy č. 3 GLANZSTOFF–BOHEMIA s. r. o. Rekonstrukce a zvýšení výroby kordového vlákna, 2017.
2. Kočanová V., Dušek L.: *Tradiční a elektrochemické technologie separace Cu, Pb, Zn a Cd z odpadních vod*. Chem. Listy 110, 554 – 562 (2016).
3. Kočanová V., Cuhorka J., Dušek L., Mikulášek P.: *Application of nanofiltration for removal of zinc from industrial wastewater*. Desalin. Water Treat., 75 ,342 – 347, (2017).
4. Dušek L.: *Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikál*. Chemické Listy, 104 (9), 846 (2010).
5. Liu, W., Fang, Ch., Huang, Y., Ai L., Yang F., Wang, Z., Liu, J.: [Is UV/Ce\(IV\) process a chloride-resistant AOPs for organic pollutants decontamination?](#) RSC Advances 6 (96), 93558-93563, (2016).
6. Dušek L., Vystrčilová B., Novotný L.: *Chlorinated oxidants in wastewater treatment by indirect electrooxidation*. Chemické Listy, 106 (11), 1054 (2012).
7. Baycan N., Thomanetz E., Senguel F.: [Influence of chloride concentration on the formation of AOX in UV oxidative system](#). J. Hazard. Mater. 143(1-2), 171 – 176 (2007).
8. Gombos E., Barkacs K., Felfoldi T., Vertes C., Mako M., Palko G., Zaray G.: [Removing organic matter in wastewater treatment using ferrate](#). Microchem. J. 107, 115-120 (2013).
9. Cotillas S., Clematis D., Canizares P., Carpanese M. P., Rodrigo M. A., Panizza M.: *Degradation of dye Procion Red MX-5B by electrolytic and electro-irradiated technologies using diamond electrodes*. Chemosphere 199, 445 – 452 (2018).
10. Ma P., Ma H., Sabatino S., Galia A., Scialdone O.: [Electrochemical treatment of real wastewater. Part 1: Effluents with low conductivity](#). Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.) 336, 133 – 140, (2018).
11. Garcia-Segura S., Ocon J. D., Chong M. N.: [Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents - A review](#) Process Saf. Environ. Prot. 113, 48-67, (2018).
12. Kočanová V., Dušek L.: [Electrochemical dissolution of steel as a typical catalyst for electro-Fenton oxidation](#). Monatsh. Chem. 147(5), 935 – 941, (2016).
13. ČSN EN 1484 (75 7515) Jakost vod – Stanovení celkového organického uhlíku (TOC) a rozpuštěného organického uhlíku (DOC). Datum vydání: Červenec 1998.
14. U.S. EPA 415.1 Organic Carbon, Total, Combustion or Oxidation.
15. U.S. EPA 9060A Total Organic Carbon in water and wastes by Carbonaceous Analyzer, revision November 2004.
16. TNV 75 7520 Jakost vod – Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanem (CHSKCr). Hydropunkt Praha 2001.
17. ISO/IEC 15705:2002 (2002). *Water quality-Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD)-Small-scale sealed-tube method*, International Organization for Standardization/International Electrotechnical Commission (IEC), Geneva.
18. Prabir G., Amar N. S., Subhabrata R.: *Reduction of COD and removal of Zn²⁺ from rayon industry wastewater by combined electro-Fenton treatment and chemical precipitation*. Desalination 266, 213 – 217 (2011).
19. Nidheesh P.V., Gandhimathi R.: *Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview*. Desalination 299, 1 – 15 (2012).

Snižování CHSK v promývací odpadní vodě z regenerace pískových filtrů

Libor DUŠEK^a, Anna KREJČOVÁ^a, Petr HERINK^b, Dušan KOVAČ^b

^a Institute of Environmental and Chemical Engineering, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Pardubice 53210, Czech Republic, e-mail: libor.dusek@upce.cz

^b Glanzstoff Bohemia s.r.o., Terezínská 60, 410 02 Lovosice, Czech Republic

Souhrn

Článek je věnován snižování CHSK a TOC v odpadních vodách z výroby viskózních vláken, vznikajících při promývání pískových filtrů, v laboratorním měřítku. Tyto vody vykazovaly kromě značné koncentrace zinku (8 – 30 mg/L) také vysoké hodnoty CHSK (7 – 10 g/L) respektive TOC (2,5 – 3,1 g/L). Na vině bylo značné množství organických látek, zejména hemicelulózy, zbytků viskózových vláken a neionogenních tenzidů. Organická matrice tvořila jak pevný, tak i rozpuštěný podíl a proto byla pro předúpravu vod použita filtrace. Ta sama o sobě snížila organické znečištění o cca 40-50% v závislosti a porozitě použitého filtru. Předupravená odpadní voda byla dále oxidována pomocí Fentonovy oxidace, kdy byl použit 30% peroxid vodíku a elektrochemicky generovaný katalytický Fe^{2+} ion v molárním poměru 1:10 a 1:100. Fentonova oxidace se ukázala jako vysoce účinný nástroj pro snížení CHSK i TOC již během 5 – 7 h trvání oxidace, kdy bylo dosaženo poklesu CHSK až o 95 % a TOC o 83 – 91 %. Je zjevné, že v tomto případě dochází ve značné míře k mineralizaci rozpuštěných organických látek. Následující neutralizace oxidované vody na pH = 7,25 – 7,5 vedla k současnému srážení ionů železa a Zn^{2+} . Po jejich odfiltrování poklesla koncentrace zinku pod 1 mg/L.

Ozonace představuje lákavý způsob čištění odpadní vody, neboť umožňuje oxidovat vodu bez předchozí úpravy. Výkon dostupného ozonizéru OZONSTAR 100 s hodinovou produkcí 1g O_3 byl však příliš nízký. Odhadovaný potřebný výkon ozonizéru pro daný typ odpadních vod je nejméně 0,1 – 0,2 kg O_3/h na 1m^3 . Přesto i v tomto případě došlo k poklesu obou klíčových skupinových parametrů CHSK a TOC.

Klíčová slova: oxidace odpadních vod, filtrační předúprava, Fentonova oxidace, přímá ozonace

Treatment of model wastewater contaminated with reactive acid dyes using ionic liquids

Tomáš WEIDLICH, Tereza FULÍNOVÁ, Dagmar KOVÁŘOVÁ, Jana VÁCLAVÍKOVÁ

*Chemical Technology Group, Institute of Environmental and Chemical Engineering, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentska 95, 532 10 Pardubice, Czech Republic,
e-mail: tomas.weidlich@upce.cz*

Abstract

The paper focuses on the simple separation of reactive acid dyes dissolved in aqueous solution using low-melting quaternary ammonium salts (ionic liquids). The effect of bulkiness of quaternary ammonium cations added in the form of readily applicable ionic liquids on the removal efficiency was studied. Especially benzylidimethylhexadecylammonium chloride combines acceptable aqueous solubility and high removal efficiency for all tested dyes. Rapid removal of dyes Reactive Orange 16, Reactive Blue 4, Reactive Orange 12, Reactive Black 5 and Reactive Black 39 from diluted aqueous solution was successfully tested using cheap and readily commercially available ionic liquid benzalkonium chloride as substitute of expensive benzylidimethylhexadecylammonium chloride liquid ion exchanger with co-action of inorganic coagulant (Al(III)) or Fe(III) sulfate. The obtained removal efficiency of tested dyes from model aqueous solutions using aqueous mixture of 0.1 mol L^{-1} benzalkonium chloride and 0.4 mol L^{-1} $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ is higher than 88 %, in most cases over 97 %. The removal efficiency of benzalkonium chloride mixed with aqueous $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ is less effective.

Keywords: reactive acid dye; ion exchange; ion-pair; coagulation; precipitation.

Introduction

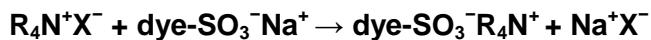
The water is most frequently used green solvent applicable for example for the production of anionic (or acid) azo dyes. Sulfonic acid groups bonded in the structures of anionic dyes make these colorants water soluble. The main method applied for the isolation of produced acid dyes from the reaction mixture is the precipitation of produced dye by salting out and subsequent filtration. The produced aqueous mother liquors contain high loads of refractory COD (Chemical Oxygen Demand) caused by dissolved polar aromatic compounds, AOX (Adsorbable Organic Halogens) if halogenated starting materials are used and high salt loads from salting out process (Scheme 1)¹.

Ionic liquids (ILs) are low melting organic salts composed by large asymmetric organic cations and inorganic or organic anions (see Figure 1 and Table 2). Some ionic liquids are water soluble, whereas the others are lipophilic and sparingly soluble². In general, their solubility depends on the nature of both cation and anion². The aqueous solubility of ionic liquids commonly diminishes with growing bulkiness of cation and anion, see Figure 1.

One of the typical property of ionic liquids is their ion exchange ability which is commonly used for synthesis of task-specific ionic liquids. The interaction between acid dyes and bulky cations of cationic surfactants has been described³⁻⁶.

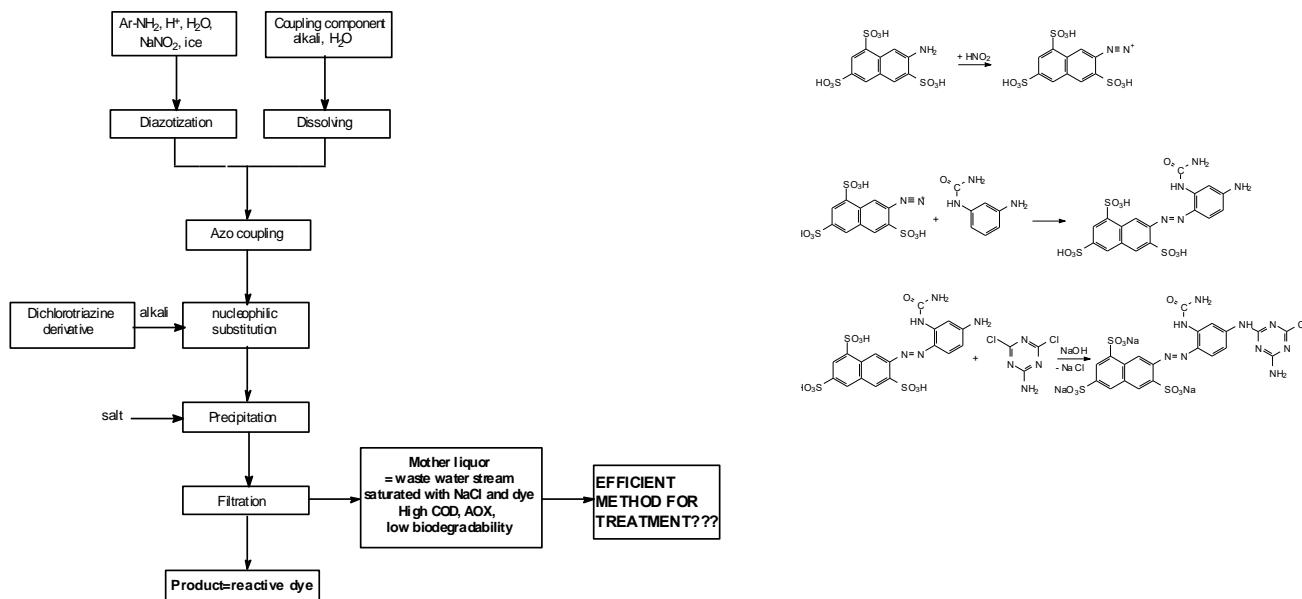
The investigation of quarternary salt-anionic dye (dye- $\text{SO}_3^- \text{R}_4\text{N}^+$) ion pair formation has shown that the importance of long-range electrical forces is basically to bring the dye anion and the ionic liquid cation close enough to enable the action of short-range noncoulombic attractive van der Waals forces and hydrophobic interactions³.

The cheap commercially available ionic liquids ideal for ion exchange reactions are usually halides (mostly chlorides) of quaternary ammonium salts. We proved earlier that the anion exchange of halide (X^-) in several ionic liquids using suitable source of larger anion (for example sodium salts of anionic dye, dye- $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$) is very simple even in aqueous solution⁴⁻⁸:



The effect of pH on the efficiency of the formation of dye- $\text{SO}_3^- \text{R}_4\text{N}^+$ ion pairs was published elsewhere⁴.

As was observed earlier, the most effective molar ratio of used large organic cation (R_4N^+) and sulfonic acid anions bound in dye structure (dye- $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$) is $\text{R}_4\text{N}^+ : \text{dye-} \text{SO}_3^- \text{Na}^+ = 1 : 1$ ⁴⁻⁸.



Scheme 1: Production of reactive acid dyes, formation of RO12 as an example

Experimental part

Methods and materials

Chemicals and reagents

Reactive Blue 4, Reactive Blue 5, Reactive Orange 16 dyes and used ionic liquids (quaternary ammonium salts) were supplied by Sigma-Aldrich Co. Reactive Black 39 and Reactive Orange 12 was obtained from Synthesia Co. (Pardubice, Czech Republic). Stock solutions of the dyes (10×10^{-3} M) were prepared in distilled water. 100 mM stock solutions of ionic liquids were prepared in distilled water. All above mentioned chemical were obtained of highest available purity without any further purification.

Mixed aqueous solution of 0.1 M benzalkonium chloride together with 0.4 M aqueous $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (or $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, respectively) was prepared by addition and dissolution of 42 g (100 mmol) of benzalkonium chloride in 100 g (400 mmol) of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (or 290 g (400 mmol) of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, respectively) dissolved in 700 mL of distilled water and diluting of the obtained solution to exact 1000 mL volume using distilled water.

Analytical instruments

A spectrophotometer DR2800 (Hach-Lange, Austria) was used to measure the absorbance values of the dyes to establish their A_{\max} and concentrations. A magnetic stirrer HeiTec (Heidolph Instruments GmbH&Co.) was used for stirring of solutions.

Table 1: Description of used anionic dyes

Anionic dye	Chemical structure
Reactive Orange 16 (RO16) CAS No.: 12225-83-1 Color Index No.: 17757 $M_r = 617.54$ g/mol $\lambda_{\max} = 492$ nm	
Reactive Blue 4 (RB4) CAS No.: 13324-20-4 Color Index No.: 17757 $M_r = 637.43$ g/mol $\lambda_{\max} = 597$ nm	
Reactive Orange 12 (RO12) CAS No.: 70161-14-7 Color Index No.: 13248 $M_r = 742$ g/mol $\lambda_{\max} = 415$ nm	
Reactive Black 5 (RB5) CAS No.: 17095-24-8 Color Index No.: 20505 $M_r = 991.82$ g/mol $\lambda_{\max} = 596$ nm	
Reactive Black 39 (RB39) CAS No.: 17095-24-8 Color Index No.: 20507 $M_r = 1025.5$ g/mol $\lambda_{\max} = 610$ nm	

Precipitation of dyes by ion-pair formation

An aliquot of neat room temperature ionic liquid or of the above-mentioned 100 mM aqueous solution of ionic liquid was added into a beaker (400 mL) with the same 25 mL of 10×10^{-3} M dye solution, and the volume of solution in each beaker was replenished up to 200 mL. After 20 hours of stirring at the speed of 480 rpm and the temperature of 20 ± 1 °C, after filtration by suction and measuring dye concentration in filtrates, the maximum removal efficiency ($RE\%$) of dyes was determined from absorbance

measurements according to the concentration absorbance standard curves at the respective maximum adsorption wavelength of the individual dye solutions (see Table 1).

Afterwards, *RE* % was calculated from Eq.1:

$$RE (\%) = (1-A/A_0) \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

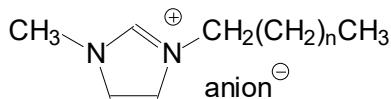
where *A* and *A*₀ denote the absorbance in the solution after and before precipitation, respectively.

Co-precipitation of reactive dyes using benzalkonium chloride and Al₂(SO₄)₃ or Fe₂(SO₄)₃ flocculant

The aliquot of aqueous 0.1M benzalkonium chloride in 0.4 M Al₂(SO₄)₃ solution was added dropwise into the stirred 100 mL of 1×10⁻² M aqueous dye solution and the volume of reaction mixture was replenished up to 200 mL. After 15 minutes of stirring at the speed of 480 rpm and the temperature of 20±1 °C, filtration by suction and measuring dye concentration in filtrates, the maximum *RE* of dyes was determined from absorbance measurements (see Results and discussion chapter).

Table 2: Description of used R₄N⁺Cl⁻

Ammonium-based ionic liquids R₄N⁺Cl⁻	Structure of used R₄N⁺Cl⁻
Cetylpyridinium chloride cetylpyCl C ₂₁ H ₃₈ CIN M _r = 340.0 g/mol M.p.: 80 – 84 °C	
1-methyl-3-octylimidazolium chloride OMIMCl C ₁₂ H ₂₃ CIN ₂ M _r = 230.78 g/mol M.p.: below 20 °C	
Benzylhexadecyldimethylammonium chloride BzC16diMeNCl Average M _r =396.1 g/mol M.p.: 55 – 65 °C	
Benzalkonium chloride BAC Average M _r =348.4 g/mol M.p.: below 20 °C	
Methyltriocetylammnonium chloride MetriOctNCl Average M _r = 404.16 g/mol M.p.: below 20 °C	



n = 2: 1-butyl-3-methylimidazolium salt (BMIM):

Water soluble are BMIMs containing anions:

Cl^- ; HSO_4^- ; $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$; BF_4^- ; $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$

Water soluble are BMIMs containing anions:

PF_6^- ; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_3^-$

n = 6: 1-methyl-3-octylimidazolium salt (OMIM):

Water soluble are OMIMs containing anions:

Cl^- ; HSO_4^-

Water soluble are BMIMs containing anions:

BF_4^- ; PF_6^- ; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SO}_3^-$; $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$

Figure 1: Relationship between aqueous solubility and size of cation and anion of AlkMIM salts depicted as typical commonly used ionic liquids¹.

Results and discussion

Dye precipitation tests

Firstly there were conducted initial experiments to investigate the ability of studied dyes to form insoluble ion pairs dye- $\text{SO}_3^- \text{R}_4\text{N}^+$. For this purpose four ionic liquids (see Table 2) with different aqueous solubility, hydrophilic hexadecylpyridinium chloride (cetylpyCl, benzylidemethylstearylammmonium chloride (BzC16diMeNCl), lipophilic, sparingly soluble 1-methyl-3-octylimidazolium chloride (OMIMCl) and practically insoluble trioctylmethylammonium chloride (MetriOctNCl), were tested as liquid ion exchangers. These ionic liquids were used in equimolar quantity to the number of sulfo groups bound in the structure of dyes (see Table 1). Trioctylmethylammonium chloride is hydrophobic, in water practically insoluble ionic liquid and it was applied neat in molten form. The other three ionic liquids were used as simply applicable 0.1 M aqueous solution. The obtained results are summarized in Figure 2. As could be seen, the removal efficiency of tested dyes increase with number of alkyl chains bound on quarternary nitrogen in ionic liquid structure used as liquid ion exchanger.

To complete the separation of produced tarry-like ion pairs the reaction time 20 hours under stirring of the mixture of diluted aqueous dye solution with added ionic liquid was applied at first. In all cases part of dissolved dyes was removed, as could be seen in Figure 2. However, even under these conditions the main observed problem was the common formation of quite stable colloidal systems in case of part of used ionic liquids. These colloids disable effective isolation of produced dye- $\text{SO}_3^- \text{R}_4\text{N}^+$ ion pairs from the aqueous phase by filtration and hereby negatively influenced the observed removal efficiency. Nevertheless, using ionic liquids containing bulky cation (substituents R in $\text{R}_4\text{N}^+ \text{X}^-$ are long alkyl chain, MetriOctNCl preferably) we observed practically complete separation of produced dye- $\text{SO}_3^- \text{R}_4\text{N}^+$ ion pairs.

To reduce the time for the studied separation procedure, the effect of reaction time for ion exchange reaction accompanied by decolourization between insoluble MetriOctNCl and dye dissolved in aqueous solution was investigated. To ensure efficient mass transport the two-phase system composed from aqueous solution of dye and 1-octanol solution of MetriOctNCl were used. Mentioned kinetics was studied using two structurally quite different dyes Reactive Orange 16 and Reactive Blue 4. Nevertheless, in both cases the reaction time was quite similar. After approximately 15 minutes of vigorous stirring the residual concentration of dye in aqueous solution was stabilized and removal efficiency higher than 99 % was reached, see Figure 3.

However, the application of MetriOctNCl in organic solvent was abandoned due to the environmental reasons and our interest was focused on BzC16diMeNCl as the water soluble ionic liquid with bulky cation. BzC16diMeNCl is quite expensive compound (Sigma-Aldrich Co. price is 5,500 CZK/100 grams⁷)

for the waste water treatment. In addition, this ionic liquid sometimes formed colloidal dye- $\text{SO}_3^- \text{R}_4\text{N}^+$ ion pairs which significantly reduced removal efficiency of RO12 dye. On the other hand, commonly used cationic surfactant benzalkonium chloride (alkylbenzyldimethylammonium chloride, BAC) is very similar ionic liquid which is much cheaper (Sigma-Aldrich Co. price is 4,098 CZK/1 kg or 0.6 – 10 USD/kg from different Asian suppliers)⁹⁻¹¹. To solve problems with potential dye- $\text{SO}_3^- \text{R}_4\text{N}^+$ ion pairs colloidal mixture formation, co-action of cheap inorganic coagulant (aluminium(III) sulfate) for the removal of dye- $\text{SO}_3^- \text{R}_4\text{N}^+$ was tested and compared with co-action of ferric sulfate. After addition of equimolar quantity of BAC dissolved in excess of aqueous $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (or $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, respectively) the pH of the produced mixture was adjusted to pH~6 – 6.5 which is accompanied by flocculation of dye- $\text{SO}_3^- \text{R}_4\text{N}^+$ adsorbed on precipitated $\text{Al}(\text{OH})_3$ (or $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, respectively). The obtained results compared with action of sole $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and BzC16diMeNCl are depicted in Figure 4. As could be seen, mixture of BAC and ferric sulfate is not so effective for treatment of model contaminated wastewater in comparison with mixture of BAC and aluminium sulfate.

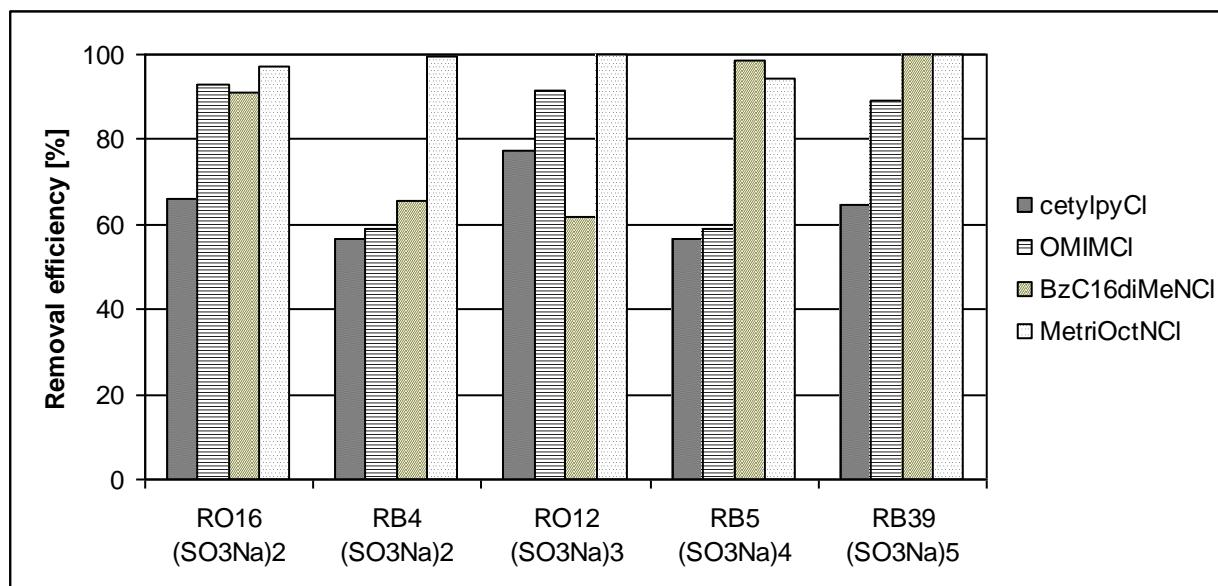


Figure 2: Removal efficiency of 5 tested dyes with different number of bound $-\text{SO}_3\text{Na}$ groups using equimolar quantities of 4 different ionic liquids.

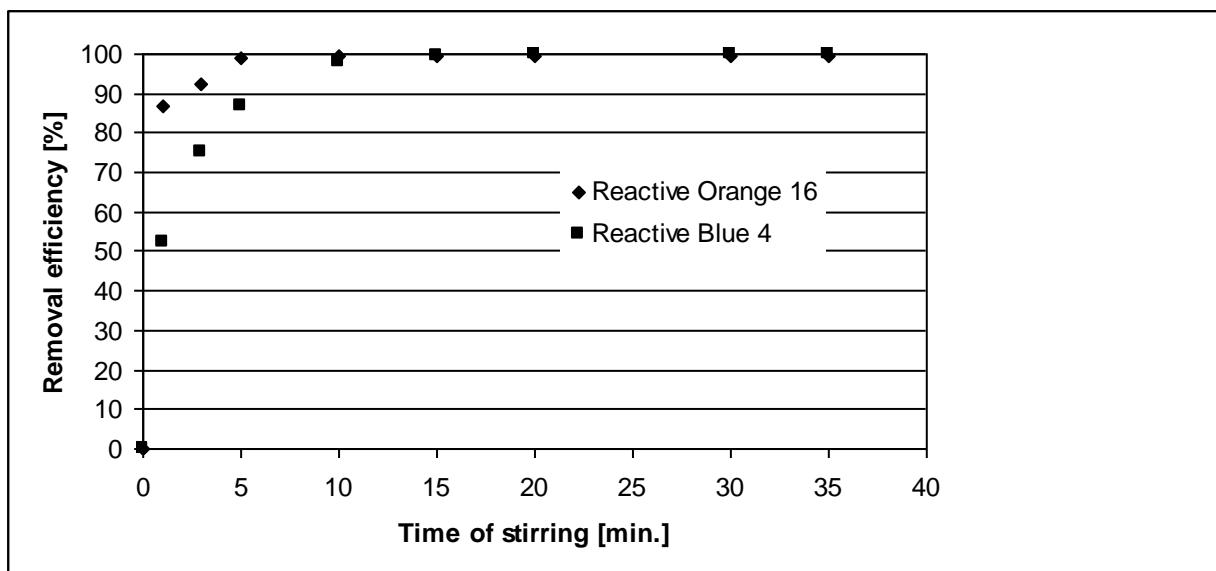


Figure 3: Removal efficiency of two dyes from 2.5 mM aq. solution (500 mL) using 10 mmol of MetriOctNCl dissolved in 1-octanol (10 mL) under stirring at 480 rpm

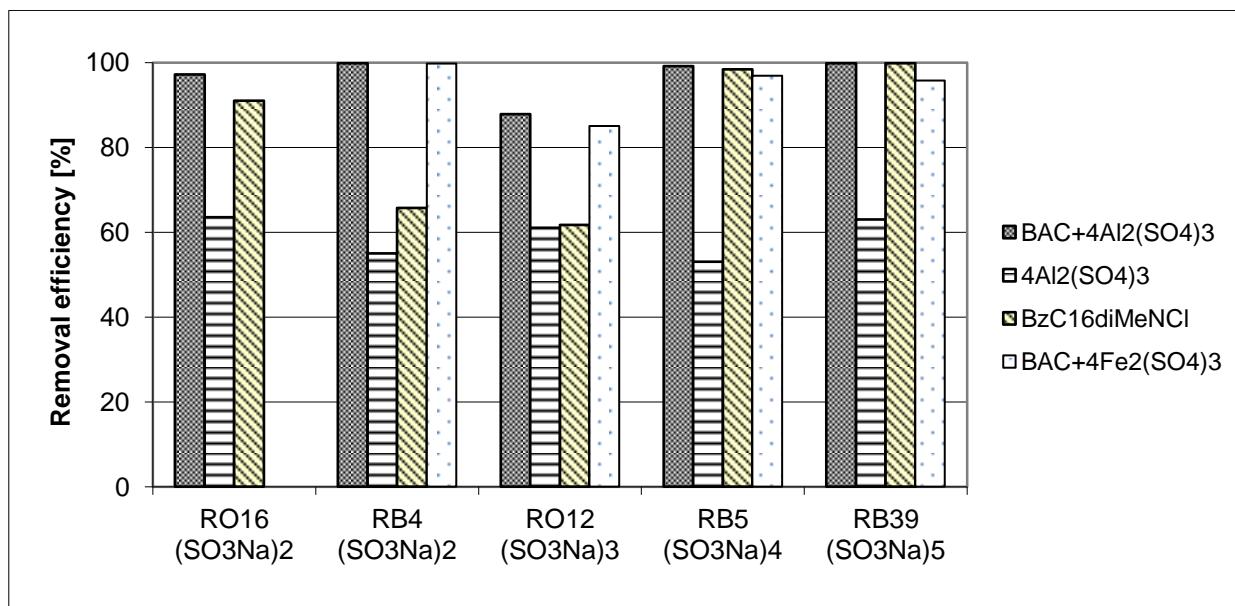


Figure 4: Comparison of removal efficiency obtained using mixture of aqueous 0.1M BAC in 0.4 M Al₂(SO₄)₃ (or Fe₂(SO₄)₃) with the same quantity of Al₂(SO₄)₃ and with action of 0.1M BzC16diMeNCl

Conclusions

In this study the applicability of ion exchange accompanied by precipitation between acid dye anions and ionic liquid cations was studied using five different commercially available ionic liquids and five commonly used reactive textile dyes.

It was demonstrated that tested ionic liquids added in equimolar quantity to the sulfo groups bound in the dye structure enable precipitation of dye-SO₃⁻R₄N⁺. The formation of insoluble ion pairs dye-SO₃⁻R₄N⁺ potentially enables simple removal of studied dyes from the aqueous solution. We proved that increasing size of cation in used ionic liquid (accompanied with increasing of hydrophobicity of ionic liquid) improve effective removal of tested reactive acid dyes from the aqueous solution.

In this point of view ionic liquid benzylidimethylstearylammmonium chloride (or much more cheaper benzalkonium chloride), which are both water soluble and very effective for dye removal, was chosen as available candidate for optimization of decolourization procedure. Addition of 0.1M benzalkonium chloride dissolved in 0.4M aqueous $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in the equimolar quantity (with respect to the concentration of sulfo groups bound in dye structure) is crucial for the almost quantitative precipitation after few minutes of action and subsequent simple removal of tested dyes from the aqueous solution by sedimentation/filtration. In comparison, addition of 0.1M benzalkonium chloride dissolved in 0.4M aqueous $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ in the equimolar quantity (with respect to the concentration of sulfo groups bound in dye structure) is less effective for removal of tested dyes. The comparable results were obtained by action of neat hydrophobic methyltriocetylammmonium chloride, however, the reaction time is much longer (around 15 minutes) and the addition of precise quantity of this viscous ionic liquid and subsequent separation of produced tarry-like ion pair is problematic.

In conclusion, cheap and commercially available aqueous benzalkonium chloride solution mixed with four equivalents of aqueous $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ was proved as the most effective precipitation agent for the tested dyes.

References

1. Integrated Pollution Prevention and Control, Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Organic Fine Chemicals, August 2006, available on:
<https://www.mpo.cz/ippc/bref/-143226/>.
2. Plechkova N. V, Seddon K. R.: Chem. Soc. Rev., 37, 123 (2008).
3. Tehrani Bagha A. R., Bahrami H., Movassagh B., Arami M.; Menger F.M.: Dyes and Pigments 72, 331 (2007).
4. Weidlich T., Martinková J.: Sep. Sci. Technol. 47(9), 1310 (2012).
5. Weidlich T., Martinková J.: Fibres and Textiles 23, 219 (2016)
6. Weidlich, T., Martinková J.: CZ303942 (B6) (2013).
7. Javoršek D., Kovač F., Gorenšek M.: American Journal of Analytical Chemistry 5, 215 (2014).
8. Patra N., Mandal B., Ghosh S.: Industrial and Engineering Chemistry Research 56, 10044 (2017)
9. Catalogue No.: B4136, Sigma-Aldrich catalogue available on:
<https://www.sigmaaldrich.com/czech-republic.html>.
10. Catalogue No.: 12060-1KG; Sigma-Aldrich catalogue available on:
<https://www.sigmaaldrich.com/czech-republic.html>.
11. http://www.alibaba.com/premium/benzalkonium_chloride_80.html?src=sem_ggl&cmpgn=126060740&adgrp=4641625940&fditm=&tgt=dsa-68290902815&locintrst=&locphyscl=9062824&mtchtyp=b&ntwrk=g&device=c&dvcmdl=&creative=160700076229&plcmnt=&plcmntcat=&p1=&p2=&aceid=&position=1t2&gclid=EAIaIQobChMlvPiz0MKd2gIVTouyCh3yLgqgEAAAYAiAAEgLmQfD_BwE.

Čištění odpadních vod kontaminových reaktivními barvivy pomocí iontových kapalin

Tomáš WEIDLICH, Tereza FULÍNOVÁ, Dagmar KOVÁŘOVÁ, Jana VÁCLAVÍKOVÁ

Skupina chemických technologií, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: tomas.weidlich@upce.cz

Souhrn

Tento článek shrnuje výsledky laboratorního výzkumu zaměřeného na problematiku odstraňování reaktivních kyselých barviv ze zředěných vodních roztoků přídavkem nízkotajících kvartérních amoniových solí (iontových kapalin). Autoři srovnávají vliv velikosti kationtu testovaných amoniových solí na účinnost odstranění studovaných barviv. Výborných souhrnných výsledků účinnosti odstraňování dosahujících přes 60 % bylo dosaženo při použití ve vodě rozpustného benzylidimethylhexadecylamonium chloridu. Na základě výsledků dosažených účinností odstranění barviv z vod v důsledku tvorby ve vodě málo rozpustných iontových párů barvivo-kvantérní amoniový kation byl navržen a úspěšně vyzkoušen postup rychlého odstraňování barviv Reactive Orange 16, Reactive Blue 4, Ostazinová žlut H-R, Reactive Black 5 a Ostazinová modř H2-G založený na aplikaci levné a komerčně snadno dostupné iontové kapaliny benzalkonium chloridu v kombinaci se síranem hlinitým nebo železitým použitým jako koagulant pro snadnou separaci vznikajících iontových párů filtrací. U všech testovaných barviv byla při použití směsného vodného roztoku obsahujícího 0,1 mol.l⁻¹ benzalkonium chloridu a 0,4 mol.l⁻¹ Al₂(SO₄)₃ dosaženo účinnosti jejich odstranění z modelových vodních roztoků minimálně 88 %. Účinnost čnidla obsahujícího benzalkonium chlorid rozpuštěný ve vodném roztoku Fe₂(SO₄)₃ je nižší.

Klíčová slova: reaktivní kyselá barviva; iontová výměna; iontový pár; koagulace; srážení.

Potentiometric signal of the zinc amalgam electrode for the detection of concentration changes of zinc sulphate due to its nanofiltration

Ladislav NOVOTNY, Veronika KOCANOVA, Abraham KABUTEY, Aneta KARASKOVA, Libor DUSEK, Renata PETRANKOVA, Petr MIKULASEK

University of Pardubice, Studentska 95, 532 10 Pardubice, Czech Republic,
e-mail: nvt.l@seznam.cz

Abstract

Basic potentiometric testing of sensitivity and behavior of the advanced zinc amalgam electrode (ZnAE) in aqueous solutions of $ZnSO_4$ was reported. The calibration mixed potential E vs. $\log c$ dependencies were obtained exhibiting a reproducibility enabling to obtain the linear concentration range of $2 \cdot 10^{-5}$ to $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$. It allowed sufficiently sensitive detecting of concentration changes of $ZnSO_4$ (e.g., from 60 mg.l^{-1} to 2 mg.l^{-1}) corresponding use of nanofiltration. Such potentiometric detection carried out in model solutions before and after the nanofiltration steps provided data that were in a reasonable agreement with the analysis of Zn made by ICP-OES.

Keywords: potentiometric detection, zinc amalgam electrode, nanofiltration

Introduction

Study of nanofiltration of aqueous solutions has made much progress during the past 20 years^{1,2}. One of the most attractive results is its success in possible separation of ionic heavy metals or other molecular pollutants, which can be applied, e. g., in the treatment of drinking, waste or industrial waters and effluents¹⁻⁵.

One of the well-known metallic pollutants⁶ is zinc present in the form of its divalent ions. Zn is an essential element necessary for living organisms. It is important, e. g., for a proper functioning of the immune system, enzymes, DNA synthesis or gene expression. On the other hand its uptake by human above a certain level causes some acute and chronic illness, fever, gastroenteritis, anemia, renal failure, allergies, and internal organ damage⁷. The limit for zinc in waste-water according to the National Secondary drinking Water regulation of the EPA⁸ is 2.61 mg.l^{-1} , which is in good agreement with that of 1.5 to 3 mg.l^{-1} valid in the Czech Republic⁹. Zinc concentration is rising in the environment. It is released by electrotechnical industry, electroplating, mining, metallurgical, pharmaceutical and paint production, coal-power stations as well as from other industrial production and use, e. g., for catalysts.

Recent research¹ outlined a good technological applicability of nanofiltration using a pressure-driven membrane^{10,11,3} for separation of zinc¹²⁻¹⁴ (or its salts) provided that the proper arrangements and working parameters (like the type of the thin-film composite membrane, cross-flow velocity, with standing pressures, temperature, flow-rate, etc.) are experimentally found or verified. It simply means that many experiments must be accompanied by a lot of analysis focused on determination of the input/output ratio of the analyte concentrations.

For these purposes (regardless of a need of a good independent analytical background) the rapid, relatively simple, disposable and low-cost techniques, applicable at (or close to) a place are desirable bringing reduction of a corresponding effort, time and cost expend it.

Recently¹⁵⁻¹⁷, such methods and arrangements for the described purposes were suggested based on potentiometry with a modified new generation of the detection metal amalgam electrodes or sensors. As to zinc, in well-equipped analytical laboratories, the available methods for its determination include inductive

cm, max. rangecoupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), atomic absorption spectrometry (AAS), ICP-mass spectrometry (ICP-MS)^{18,19}, potentiometry, and voltammetry²⁰. As it was said, potentiometry could principally meet the above mentioned demands on condition that the proper detection electrode is found. However, at present no zinc ion selective electrode is commercially available. On the other hand the last two decades have brought much progress in application of voltammetry by using a new generation of solid (or modified) amalgam electrodes²¹⁻²⁵. And some recent communications or notes¹⁵⁻¹⁷ concerning the advanced special (or modified) amalgam electrodes AE (incl. AgAE, CuAE, ZnAE etc.) have outlined their new possibilities in the field of potentiometry, as well. Nevertheless, as to ZnAE the strong lack of relevant basic experimental data in this respect were up to now.

Thus, the aim of this work, is to present results on basic testing a potentiometric sensitivity of the mentioned zinc solid amalgam electrode ZnAE (partly in comparison with a zinc electrode) with respect to concentration changes of $ZnSO_4$ in aqueous solutions and, among others under the experimental conditions close to those applied by using the mentioned nanofiltration technologies.

Experimental part

The potentiometric experimental arrangement included a cell and a stand of the Eco-Tribo Polarograph (Eco-Trend Plus, Prague) and accessories, an industrial digital multimeter IP67 (EXTECH Instruments, USA; used in mode ± 0.1 mV) connected via a special input/output interface^{26,27} to the electrodes (ZnE or ZnAE) and the reference mercury sulphate electrode. All three electrodes, an electromagnetic stir bar, and a gas-inlet were inserted into the solution in a closed glass cell. The solutions were prepared from demineralized water ($<0.1 \mu S \cdot cm^{-1}$, from the Milli-Q Plus water-purification system Millipore, Bedford, USA) and reagent-grade chemicals. The linear least-square regression in Origin Pro 7.5 (OriginLab Corporation, USA) was used for fitting calibration curves and the relevant results (slope and intercept) were reported with a confidence interval of 95 % probability. Nanofiltration experiments were carried out using a few aqueous samples of 25 to 170 $mg \cdot l^{-1} ZnSO_4$ and a tubular nanofiltration arrangement of a cross-flow separation unit described in more detail elsewhere¹⁻³. A commercially available type of membrane made of poly-amid film, AFC 40, PCI Membrane Systems (Poland), was used. An effective membrane area was 240 cm^2 (two tubes, each with a length of 30 cm and an internal diameter of 1.25 cm, max. pH range 1.5 – 9.5, max. temperature 333 K).

Results and discussion

The zinc ZnE was prepared from a zinc wire of 1 mm diameter either by sealing into a conical tapered glass capillary or by its tight fit in an inert plastic tip^{28,29} of a micropipette. Cutting and polishing of the orifice of this electrode resulted in a smooth zinc disk electrode. The zinc amalgam electrode, ZnAE of diameter 1 mm, was prepared using ZnE by applying an amalgamation of the zinc disc through its direct contact with liquid mercury under its overpressure about 30 milibars for 15 hours. After a rest period of about 10 hours and an eventual short polishing a tip of the ZnAE (e. g., by a clean glass plate) or – in case of a plastic tip arrangement – eventual a fine cutting off its amalgam orifice the ZnAE was ready to use. The mentioned inert plastic tip versions of ZnE or ZnAE have been given preference to the glass or the other versions owing to a previous long good experience of one of the authors^{28,29} with plastic-tip electrodes at all. The active surface of the orifice in the form of a disk can be repeatedly renewed by cutting the plastic tip with a razor blade. Of course, ZnAE-electrodes may also be renewed by polishing their orifice using, e. g., a glass or polyethylene plate or a $0.3 \mu m$ suspension of alumina.

Behaviour of both the mentioned electrodes and proper functioning of the whole experimental arrangement as well as the used procedure were verified by the potential E versus time (t) measurements at different concentrations c of $ZnSO_4$ or by the E vs. $\log c$ dependences.

In the first step ZnE was inserted into $1 \cdot 10^{-5} mol \cdot l^{-1} ZnSO_4$. As it was expected, the obtained $E-t$ dependence exhibited its strong non-monotonous course reaching a non-stable quasi-steady state after about 400 s. It is so probably due to the activation a complex of surface processes like a zinc oxidation, its interaction with other components present in the solution, precipitation of Zn^{2+} , etc. As shown in Figure 1, the potential E did not reach its constant time-independent value even within a period of time more than 3000 s.

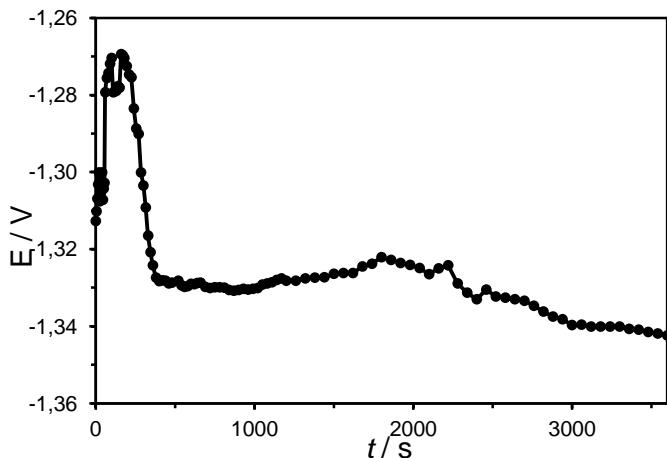


Figure 1: Potential E - t dependence on ZnE after its first insertion into $1 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹ ZnSO₄

Next or further inserting ZnE into the solution provided rather monotonous E - t dependences of the type in Figure 2. The most sudden changes of E occurred within the first 10 minutes. Nevertheless, no equilibrium values of E were reached, even at higher concentrations of ZnSO₄.

A potential role of dissolved air oxygen was tested, as well. Prior to the measurements a reasonable absence of atmospheric oxygen has been reached by bubbling nitrogen through the solution for 5 minutes. It was partly surprising, that a profile of the obtained E - t dependences corresponding to measurements under the air atmosphere was much better than that after bubbling-out of oxygen by nitrogen. It indicated that further measurements can be carried out in presence of dissolved air.

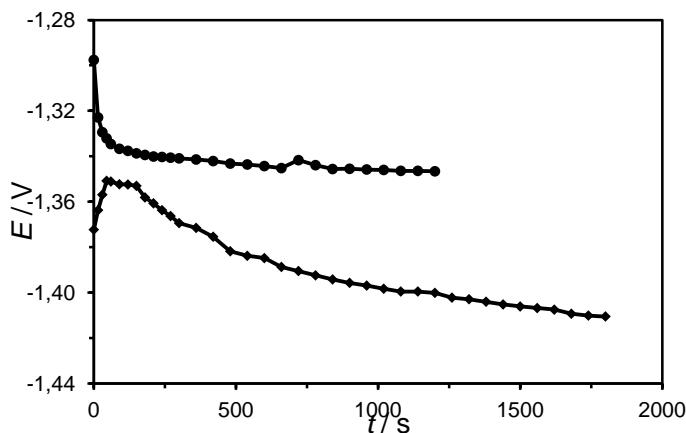


Figure 2: Profiles of E - t dependences obtained under the air (●) atmosphere or after bubbling out of oxygen by nitrogen (◆) for 5 min prior to the measurements

It is worth mentioning, that owing to a reasonable repeatability of the measurements ZnE was polished prior to each set of experiments. A certain loss of the electrode material ZnE during its experimental use has been observed, as well as, probably due to its slow parallel background chemical reactions and its dissolution. As of the ZnAE the analogous potentiometric E - t measurements produced approximately hyperbolic dependences. A few examples are illustrated in Figure 3 comprising the upper E - t curve obtained on ZnAE after its first insertion into $1 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹ ZnSO₄ and the lower set of consecutive six repeated measurements on ZnAE made always immediately after its inserting into the said solution. As shown in Figure 3, in comparison with ZnE the system with ZnAE reached the quasi-steady state more rapidly and its stability was much better, too. However, as expected certain irreproducibility of E - t dependences were observed.

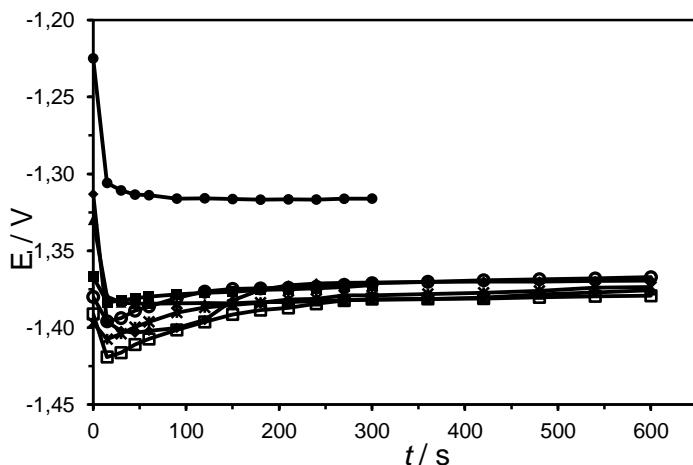


Figure 3: Potentiometric E-t measurements on ZnSAE in $1 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹ ZnSO₄. The upper curve – the electrode after its first insertion into the solution; the lower 6 curves – next 6 repeated measurements

The consecutive E-t plots (in Figure 4) at different concentrations ZnSO₄ from $1 \cdot 10^{-4}$ to $1 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹ confirmed the mentioned advantages of ZnAE in comparison to ZnE. It implies that after the ZnAE was inserted into the solutions the measured potentials E reached their quasi-constant values in 250 to 300 s, what can be well analytically utilized.

Therefore, further measurements of E on ZnAE in solutions containing various concentrations of ZnSO₄ were performed in 300 s after the moment when the electrode was inserted into the solution. In such a way the calibration E-log c dependence (see Table 1 and Figure 5) in a concentration range from $5 \cdot 10^{-5}$ to $1 \cdot 10^{-2}$ mol.l⁻¹ ZnSO₄ was obtained. A linear relationship between potential E and log c exhibited an analytically utilizable slope $\delta E/\delta \log c = -35.9$ mV.

The reason for the decrease of the E vs. log c dependence is probably connected with a complex of present interactions and reactions incl. the formation of insoluble salts, hydroxides, oxides, or other products on the electrode. Consecutively obtained E-log c dependences were shifted a little bit in potential while maintaining their slope and the linear relationship between potential and the logarithm of concentration. The finding was confirmed by further data summarized in Table 2 obtained later than those in Table 1.

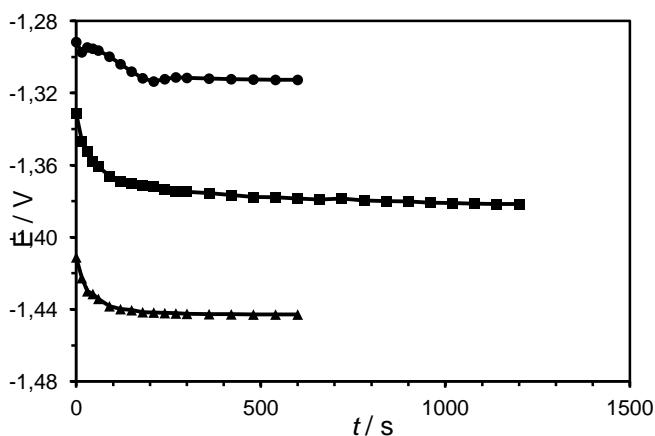


Figure 4: The E-t plot on ZnAE corresponding to concentrations $1 \cdot 10^{-4}$ mol.l⁻¹ (●), $1 \cdot 10^{-3}$ mol l⁻¹ (■); $1 \cdot 10^{-1}$ mol.l⁻¹ (▲) ZnSO₄

Table 1: Potentiometry on ZnAE in $ZnSO_4$; calibration E -log c data

$c / mol \cdot l^{-1}$	$\log c$	E / V
$5 \cdot 10^{-5}$	-4.3010	-1.3245
$1 \cdot 10^{-4}$	-4.0000	-1.3309
$2 \cdot 10^{-4}$	-3.6990	-1.3438
$5 \cdot 10^{-4}$	-3.3010	-1.3555
$2 \cdot 10^{-3}$	-2.6990	-1.3769
$5 \cdot 10^{-3}$	-2.3010	-1.3932
$1 \cdot 10^{-2}$	-2.0000	-1.4071

$$E = -(0.0359 \pm 0.0011) \cdot \log c - (1.4761 \pm 0.0037)$$

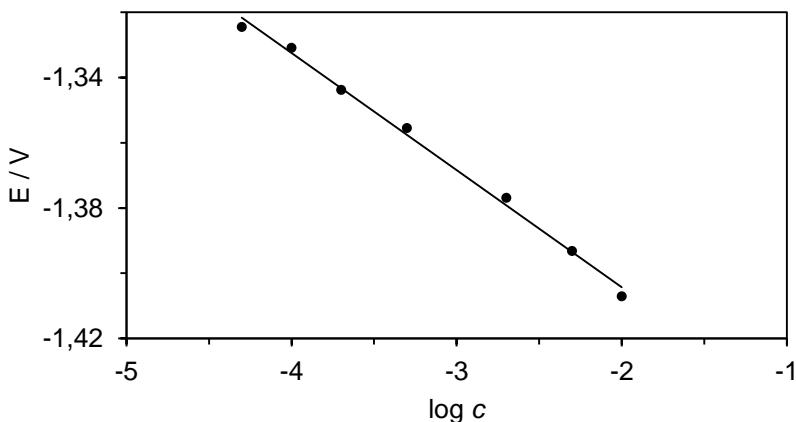


Figure 5: Calibration E -log c dependence in $ZnSO_4$ using ZnAE

The repeated results confirmed the values of coefficients of the above given linear dependences E -log c below Table 1.

Further potentiometric measurements utilizing the mentioned constant slope value of the E -log c calibration curve were employed to estimate the efficiency in nanofiltration applied on five model samples containing input concentrations c_i (mg Zn, l^{-1}): 26; 51; 101; 151 and 167, respectively. According to ICP-OES the corresponding output concentrations c_{out} (mg Zn, l^{-1}) were 0.7; 0.7; 1.3; 1.8 and 1.6, respectively. On the basis of known c_i , the mentioned slope of E -log c and the measured differences ΔE , corresponding to every couple of "input-output" samples all the potentiometrically estimated corresponding output concentrations c_{out} were $< 2 \text{ mg.l}^{-1}$.

All the testing, calibration or other measurements made on ZnAE were performed without any treatment, maintenance or renewal of its surface during the measurements.

Conclusions

Use of the described potentiometric measurements on ZnAE for the discussed purposes was rapid, simple, users-friendly and cheap, meeting the corresponding demands. Their application could be focused, e. g., on testing nanofiltration membranes or devices, experimental conditions and on the functioning control of the arrangements. Further optimization of the electrode design and preparation as well as the used procedures will continue.

Acknowledgment

The research was supported by SGSFChT_2018_003 and by the project SD373001/82/30352 (2016) of the University Pardubice.

References

1. Gherasim C. V., Hancková K., Palarčík J., Mikulášek P.: *J. Membr. Sci.* **490**, 46 (2015).
2. Frarès N. B., Taha S., Dorange G.: *Desalination* **185**, 245 (2005).
3. Gherasim C. V., Mikulášek P.: *Desalination* **343**, 67 (2014).
4. Schäfer A. I., Fane A. G., Waite T. D.: *Nanofiltration – Principles and Applications*. Elsevier Ltd., Oxford, UK p 147, 2005.
5. Gherasim C. V., Hancková K., Palarčík J., Mikulášek P.: *J. Membr. Sci.* **490**, 46 (2015).
6. Shaheen S. M., Eissa F. I., Ghanemb K. M., Gamal El-Dinc H. M., Al Ananyb F. S.: *J. Environ Manage* **128**, 514 (2013).
7. Vila M., Sanchez-Salcedo S., Cicuendez M., Izquierdo-Barba I., Vallet-Regi M.: *J. Hazard Mater* **192**, 71, (2011).
8. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), *Regulations and Advisories - Regulations and Guidelines Applicable to Zinc and Zinc Compounds*, 2003, <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60-c8.pdf>.
9. Government Order of the Czech Republic No. 61 of January 29th, 2003. On the indicators and values of permissible pollution of surface water and wastewater, mandatory elements of the permits for discharge of wastewater into surface water and into sewerage systems, and on sensitive areas.
10. Choo K. H., Kwon D. J., Lee K. W., Choi S. J.: *Environ Sci. Technol.* **36**, 1330 (2002).
11. Bouranene S., Fievet P., Szymczyk A., El-HadiSamer M., Vodonne A.: *J. Membr. Sci.* **325**, 150 (2008).
12. González-Muñoz M. J., Rodríguez M. A., Luque S., Álvarez J. R.: *Desalination* **200**, 742 (2006).
13. Belkhouche N. E., Didi M. A., Taha S., Farès N. B.: *Desalination* **239**, 58 (2009).
14. Borbély G., Nagy E.: *Desalination* **240**, 218 (2009).
15. Novotný L.: Czech Patent 2014-30527, 27969, Dec 31, 2014.
16. Novotný L., Petráňková R.: *Anal Lett* **49**, 161 (2016).
17. Novotný L., Kočanová V., Langášek P., Petráňková R.: *XXXV. Modern Electrochemical Methods, Jetřichovice, 18-22 May 2015*, Proceedings (BEST Servis Ústí nad Labem, ed.), p. 108.
18. Montaser A., Golightly D.W.: *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, 3rd edition, VCH Publisher, Inc, New York 1992.
19. Welz B., Sperling M.: *Atomic absorption spectrometry*, 3rd edition, Verlag Chemie, Weinham 1999.
20. Scholz F.: *Electroanalytical Methods*, Springer-Verlag, Berlin 2002.
21. Novotný L., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* **94**, 1118 (2000).
22. Yosypchuk B., Novotný L.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* **32**, 141 (2002).
23. Barek J., Fischer J., Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B., Zima J.: *Electroanal.* **19**, 2003 (2007).
24. Yosypchuk B., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* **39**, 189 (2009).
25. Šelešovská R.: *Habilitation thesis*. Univerzita Pardubice, Pardubice 2015.
26. Novotný L.: Czech Industrial Design PVZ 2017/41111, 2018.
27. Novotný L.: *69. Zjazd chemikov, Vysoké Tatry 11-15 September 2017*, (ChemZi 13/1, Slovenská chemická spoločnosť, Ed.), str. 203, 2017.
28. Novotný L.: *Electroanal.* **12**, 1240 (2000).
29. Novotný L.: Czech Patent UV 2007-19501, Dec 14, 2007.

Ladislav NOVOTNY, Veronika KOČANOVA, Abraham KABUTEY, Aneta KARASKOVA, Libor DUSEK, Renata PETRANKOVA, Petr MIKULASEK: Potentiometric signal of the zinc amalgam electrode for the detection of concentration changes of zinc sulphate due to its nanofiltration

Potenciometrický signál zinkové amalgamové elektrody pro detekci koncentračních změn síranu zinečnatého vyvolaných jeho nanofiltrací

Ladislav NOVOTNÝ, Veronika KOČANOVÁ, Abraham KABUTEY, Aneta KARÁSKOVÁ, Libor DUŠEK, Renáta PETRÁŇKOVÁ, Petr MIKULÁŠEK

Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice 2

e-mail: nvt.l@seznam.cz

Souhrn

Bylo referováno základní potenciometrické testování citlivosti a chování pokročilé (speciálně inovované) zinkové amalgamové elektrody ve vodních roztocích ZnSO_4 . Byly získány kalibrační koncentrační závislosti směsný potenciál E vs. $\log c$ vykazující reprodukovatelnost, umožňující získat lineární koncentrační rozsah mezi $2 \cdot 10^{-5}$ a $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$. To dovolovalo dostatečně citlivou detekci koncentračních změn ZnSO_4 (např. mezi 60 mg.l^{-1} a 2 mg.l^{-1}) odpovídající využití nanofiltrace. Taková potenciometrická detekce prováděná v modelových roztocích před a po nanofiltracích krocích poskytla data, která byla v priměřené shodě s analýzou Zn provedenou pomocí ICP-OES.

Klíčová slova: potenciometrická detekce, zinková amalgamová elektroda, nanofiltrace

Tentative assessment of the agglomeration kinetics of waste nanoparticles based on its partial similarity to the electrosorption processes

Ladislav Novotny, Abraham KABUTEY, Katerina HRDA

University of Pardubice, Studentska 95, 532 10 Pardubice, Czech Republic,
e-mail: nvt.l@seznam.cz

Abstract

Tentative assessment of the agglomeration kinetics of waste nanoparticles based on its partial similarity to the electrosorption processes was discussed. In case of the agglomeration of silver nanoparticles and the electrosorption of the sodium thiosulfate on the mercury polarizable electrode at -0.1 V (vs. SCE) a specified useful similarities between both types of the mentioned processes were presented and applied. Alternative possibilities of fitting and evaluation of some kinetic average parameters of aggregation utilizing the recently proposed relationships and isotherms were described.

Keywords: adsorption/electrosorption, agglomeration of nanoparticles, kinetics of growth, silver nanoparticles

Introduction

One of the most interesting results of the nanoparticle research is its success in accumulation of findings from various disciplines and their rapid application in practice. Recent observations (although in the meantime based on a rather limited amount of data) revealed that agglomeration kinetics, which is close connected with their respective toxicity, comprises some useful similarities to the electrosorption of species like sodium thiosulfate. In the past the study of interactions of thiosulfate ions on charged surfaces was usually associated with their voltammetric determination on the surface of polarized electrodes. Collection more data and findings on the electrosorption accumulation of the thiosulfate on the electrode could be utilized, e. g., for its determination by the "cathodic stripping voltammetry" CSV. The effects like this take place in the potentiostatically initiated electrosorption of thiosulfate and the formation of products $\text{Hg}_2\text{S}_2\text{O}_3$ at a surface of a mercury electrode¹. On the opposite, the application of a cathodic potential scan results in a reduction of Hg_2^{2+} to Hg and therefore in CSV-signal of thiosulfate useful for its analytical determination. Direct indicative electrocapillary measurements^{2,3} proved an adsorption of thiosulfate at potentials more positive than about -0.35 V (vs. SCE).

More accurate measurements and theoretical considerations⁹⁻¹² led to relationships and models, which captured much better the complex of present interactions between the particle and the charged interface and also various present particle-particle interactions, incl. the formation of agglomerates of nano dimensions.

One of the most up-to-date subjects is the study of formation and behavior of nano-particles, e. g., nano silver particles⁴. Significant toxic effects of the size of silver nanoparticles have been proved recently. It comprises research on the kinetics of their growth, of its dependence on time, concentration and experimental conditions. An essential part of this is looking for sensitive and effective ways of fitting and the evaluation of data. In practice, so far as to the growth of the observed agglomerates, the model kinetics of the first order is used to be applied. Such a simple model, applied in a large range of monitored transformable variables, provides only average values of the kinetic parameters. It does not distinguish, e. g., the initial formation of the initial aggregates from their next steady growth, the consequences of applying present particle-particle and other interactions, etc. Therefore it turned out attention to recent findings on describing the adsorption/electro-sorption processes and more or less closer analogies between adsorption and aggregation acts for the improvement of possibilities of fitting and evaluation of the (nano)particle agglomeration.

Experimental part

The adsorption data of sodium thiosulfate at the constant potential $E=-0.1$ V vs. SCE in a concentration range of its surface access Γ between $0.4 \cdot 10^{-6}$ and $2 \cdot 10^{-6}$ mol.m⁻² were obtained by the improved controlled convection drip-time technique CCDT^{3,2} using a glass spindle capillary with drop time about 70 s. The mentioned CCDT represented a sensitive electrocapillary technique enabling us to obtain the set of the surface tension γ vs. potential E dependences at various concentrations of sodium thiosulfate. The solution was stirred during the drop-growth to ensure the attainment of adsorption equilibrium thereby the stirrer was stopped about 10 s before the fall of the drop. The reproducibility of the CCDT method was better than ± 0.3 mN.m⁻¹. The electrocapillarity measurements were calibrated assuming that the electrocapillary maximum in the base electrolyte was $\gamma = 426.7$ mN.m⁻¹ at 293.2 K³.

The experimental arrangement included PC-controlled voltammetric analyzer PC-ETP (Eco-Trend Plus Co., Czech Republic^{5,8}), a laboratory-made electrocapillary arrangement and a digital counter for the drop-time measurements. Evaluation of the obtained data was made using the software program Excel.

The stock solution was 1 mM nAg, prepared by a modified Tollens process⁴ based on chemical reduction of silver nitrate (AgNO_3) by glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) at 293.2 K. The studied solution of nAg⁴ of a concentration $10 \mu\text{mol.l}^{-1}$ was prepared using dilution of the stock solution by liquid Medium 203 and its concentration was verified by the optical emission spectroscopy with inductively coupled plasma ICP-OES. Medium 203 was the aqueous solution containing 2 mM CaCl_2 , 0.5 mM MgSO_4 , 0.77 mM NaHCO_3 and 0.075 mM KCl. Its pH value was 6.8.

The hydrodynamic diameters (D_H) were measured [4] by dynamic light scattering (DLS) with ZetaPALS Potential Analyzer (Brookhaven Instruments Corp., USA). The experimental set-up for an optical emission spectrometry with inductively coupled plasma ICP-OES⁴ was the instrument IntegraXL2 (GBC, Dandenong, Australia). pH was measured by the portable laboratory arrangement.

The used solutions were prepared from bidistilled water and reagent grade chemicals (Sigma-Aldrich). Thiosulfate anions were added in the form of their sodium salt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. The aqueous solutions were stored at laboratory temperature. Working standard solutions were prepared daily by dilution of the stock solutions.

Results and discussion

On the basis of the previously published findings associated with the study of conditions of determining thiosulfate ions by using adsorptive voltammetry techniques it can be assumed that on a mercury polarized electrode at potentials around -0.1 V (vs. the saturated calomel electrode SCE) specific interactions between the thiosulfate and the electrode surface occurred producing $\text{Hg}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$. The extent of this effect would have grown fairly sick with potentials E more positive than -0.1 V (SCE). The results indicated the presence of strong particle-particle interactions in the adsorbed $\text{Hg}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$ -layer.

At a constant potential of -0.1 V therefore, using the above-mentioned electrocapillary CCDT technique, a dependence of interfacial tension γ vs. the logarithm of the concentration $\log c$ of the thiosulfate ions was obtained.

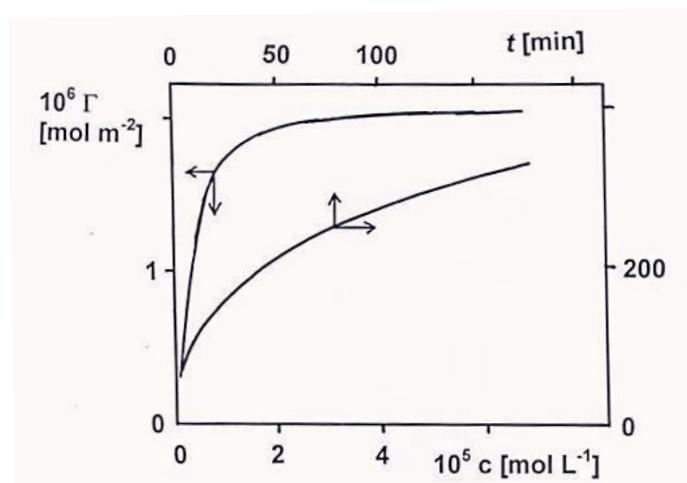


Figure 1: Adsorption isotherm Γ vs. c of the thiosulfate; time dependent changes of diameter D of nAg

From the Gibbs-Lippmann equation (1) the corresponding adsorption isotherm of the thiosulfate, i.e. the dependence of its surface concentration Γ on the volume concentrations c (Figure 1) was calculated and depicted.

$$d\gamma = -qdE - \Gamma d\mu, \text{ and } \Gamma = -(d\gamma/d\mu)_E \quad (1)$$

where γ , q , E , Γ and μ denoted the interfacial tension, surface charge density, potential, surface concentration (relative surface excess) of the adsorbate and the chemical potential, respectively.

Under increasing c the Γ vs. c dependence approached to its maximum (limit) value Γ_{max} . It allowed to determine the dependence of the relative surface coverage $\theta = \Gamma/\Gamma_{max}$ vs. c . Using the recent findings, it could^{3,9-12} then be expressed (or fitted) mathematically for example by the model relationship (2)

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-\sum_{i=0}^n A_i \theta^i) = \beta c, \quad (2)$$

where A_i , i and β denoted the coefficients, order of the polynomial term and interaction (adsorption) coefficient. A physical meaning of the terms " $A_i \theta^i$ " is connected with the corresponding two-, three-, or multiparticle interactions.

Equation (2) represents a special case of its more general form (3)^{3,9-11}

$$f_1(Y) \exp[f_2(Y)] = kx \text{ or } f(X, Y), \quad (3)$$

which in the general case includes functions of (relative) magnitudes defined as the independent (X) and dependent (Y) variables in the following way

$$X = \frac{x-x_0}{x_m-x_0} \text{ or } (x-x_0) \text{ or } \frac{x}{x_m}; \quad Y = \frac{y-y_0}{y_m-y_0} \text{ or } \frac{y}{y_m}$$

where x , y , X , Y denote the general or relative magnitudes and x_0 , y_0 , x_m , y_m the parameters.

The logarithmic and modified equation (2)^{3,9-12} resulted in equation (4)

$$Z = \ln \frac{\theta}{(1-\theta)c} = \sum_{i=0}^n A_i \theta^i = A_0 + A_1 \theta + A_2 \theta^2 + \dots \quad (4)$$

In case of the thiosulfate the expressions Z vs. θ at various estimated Γ_{max} values are plotted in Figure 2.

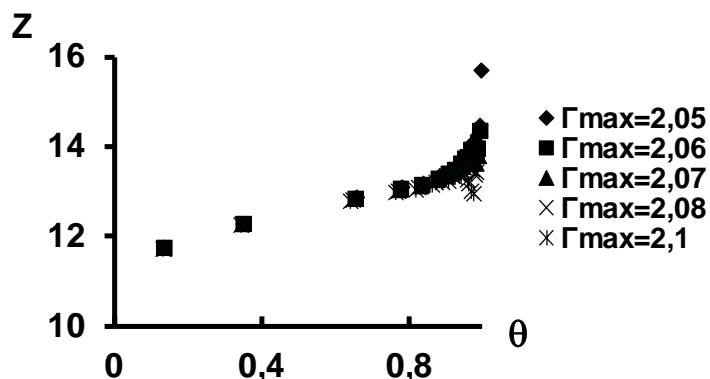


Figure 2: Dependence of Z vs. θ according to equation (4); adsorption of the sodium thiosulfate at various $\Gamma_{max} \cdot 10^6 \text{ mol.m}^{-2}$

The optimum fitting of Z vs. θ at various Γ_{max} using the quadratic polynomial and based on the maximum correlation coefficient R provided the optimum at $\Gamma_{max} = 2.07 \cdot 10^6 \text{ mol.m}^{-2}$. The resulting dependence is illustrated in Figure 3.

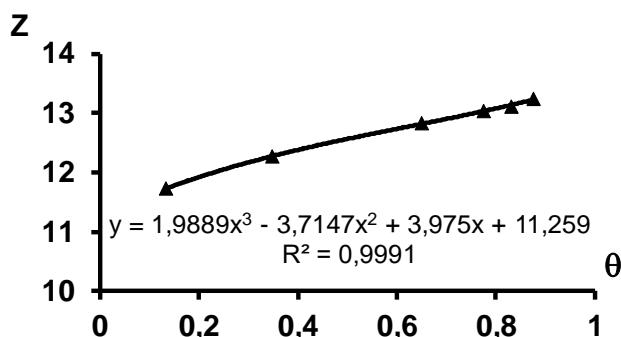


Figure 3: Dependence of Z vs. θ according to equation (4); adsorption of the sodium thiosulfate at $\Gamma_{max} = 2.07 \cdot 10^6 \text{ mol.m}^{-2}$

According to need the other alternative versions of general relations (3) could be applied, as well. Thereby this assessment of adsorption data corresponds well to assumption that due to relatively slow adsorption processes of the discussed analyte at the interface, its concentrations c as well as θ are time-dependent.

Taking into account a simple model the kinetics of increase in θ with time equations (5), (6), (7) and (8) can be written

$$\frac{d\theta}{dt} = K(1 - \theta)c \quad (5)$$

$$\frac{d\theta}{(1-\theta)} = -d\ln(1 - \theta) = K c dt \quad (6)$$

$$\frac{(1-\theta)}{(1-\theta)_0} = \exp(-K't) \text{ or } 1 - \theta = \exp(-K't), \quad K' = K c \quad (7)$$

$$\text{or } \frac{(1-\theta)}{(1-\theta)_0} = \exp(-K \sum_{i=0}^n C_i t^{i+1}), \text{ at } c = c(t) = c_0 + \sum_{i=1}^n c_i t^i, \quad C_i, c_i - \text{parameters} \quad (8)$$

Assuming a similar model of aggregation of nanoparticles, where the growth of the relative size of the dominant particles D/D_m , their relative volumes V/V_m , etc. reach at the given conditions their limiting values, and the equations (2) to (8) can also be used for the fitting and description of growth of micro- and nano-aggregates.

For electrosorption of the thiosulfate it can be assumed, that the initial aggregation step of adsorption of the substance is followed by the increase θ with an increasing concentration c or with time t . Near $c=0$ or $t=0$ the fitting of the obtained dependencies θ vs. c or t (esp. at small and medium values of c or t) can thus reveal whether or not and to what extent the mentioned initial agglomeration processes occurred and how further process of adsorption continues.

In case of adsorption of the thiosulfate both types of processes – the initial agglomeration one and the ongoing (steady) adsorption – can be affected by applying electric potential E . Depending on its value, the extent of initial agglomeration can be significant or negligible, more or less characterized by parameters of θ vs. c or t dependences.

Analogously description of the agglomeration process of nanoparticles can also comprise the formation of the initial aggregates and subsequent growth of nano- or micro-particles (undergoing a transport mechanism). In case of silver nanoparticles it was schematically illustrated by the hydrodynamic diameters D vs. t dependence in Figure 1. Its fitting based on equations (2) – (4), (7) and (8) can be applied, as well as, producing the size of the initial diameter D_0 and the parameters of $D=D(t)$. As shown in Figures 4 and 5, the equation (9) enabled

$$Z = \ln \frac{Y}{(1-Y)t} = \sum_{i=0}^n A_i Y^i, \quad (9)$$

$$Y = \frac{\Delta D}{\Delta D_m}; \Delta D = D - D_0; \Delta D_m = D_m - D_0; x = t \text{ or } \Delta t$$

to estimate the value of $D_0 \sim 50$ nm corresponding to the best linearity of Z vs. Y in the range of Y between 0.1 and 0.4, and to provide optimum fitting Y vs. t (Figure 5).

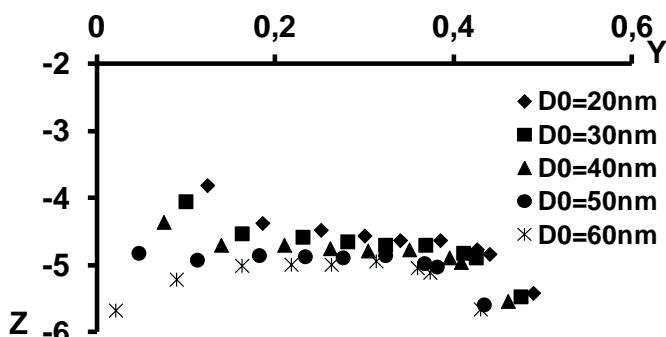


Figure 4: Z vs. Y plot at $D_m=400$ nm and various values of D_0 – see equation (9)

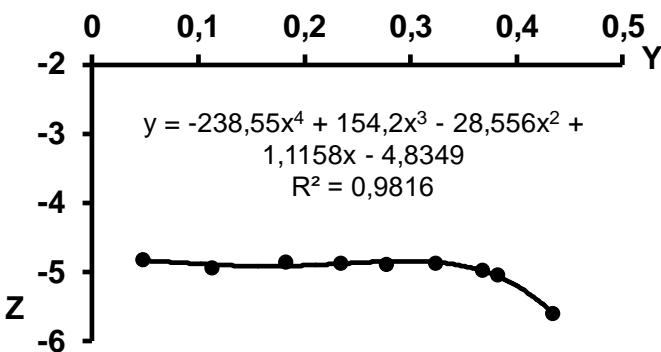


Figure 5: Fitting Z vs. Y following equation (9) at $D_0=50$ nm and $D_m=400$ nm

From the data for 10 μM Ag and at the above estimated $D_0=50$ nm and $D_m=400$ nm (see Figure 1) the dependencies $y=\ln[(D_m-D)/(D_m-D_0)]$ vs. $x=t$ could also be linearized as clear from equation (10)⁴

$$\ln \frac{(D_m-D)}{(D_m-D_0)} = -kt. \quad (10)$$

This linearization $y=k_1x+q$ in Excel provided values of the parameters k , q and the correlation coefficient R^2 given in Figure 6.

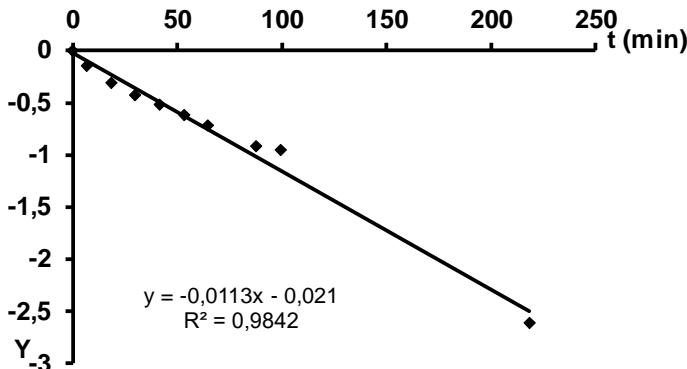


Figure 6: Linearization $y=k_1x+q$ following equation (10); 10 μM Ag; $D_0=50$ nm; $D_m=400$ nm

Then the linearization of experimental data was repeated excluding the value of D_0 and starting with the first experimentally obtained value D_1 at t_1 . The parameter values k_1 , q , R^2 evaluated from equation (11) under steady growth conditions nAg (excluding D_0) were summarized in Figure 7. For these purposes, the equation (2) was utilized

$$\ln \frac{(\Delta D_m - \Delta D_i)}{(\Delta D_m - \Delta D_1)} = k_1(t_i - t_1) = k_1 \Delta t, \quad (11)$$

where were $\Delta D_i = D_i - D_1$, $\Delta t = t_i - t_1$, $\Delta D_m = D_m - D_1$. From the experimental data there were subsequently $y_i = \ln[(\Delta D_m - \Delta D_i)/(\Delta D_m - \Delta D_1)]$ vs $x_i = t_i - t_1$ determined. Dependencies y_i vs x_i were then linearized at progressively different selected values ΔD_m , in the range of 320 nm to 400 nm. They indicated that the best linearization has been achieved at $\Delta D_m=360$ nm. At this optimum value ΔD_m a segmented linearization was then applied [14] on y_i vs. x_i . It consisted of linearization of dependency y_i-x_i always gradually selected sets of groups of five points 1st set $(x_i; y_i)$, i from 0 to 4; 2nd set $(x_i; y_i)$, i from 1 to 5; 3rd set $(x_i; y_i)$, i from 2 to 6; 4th set $(x_i; y_i)$, i from 3 to 7; 5th set $(x_i; y_i)$, i from 4 to 8. The results of this segmented linearization are illustrated in Figure 8.

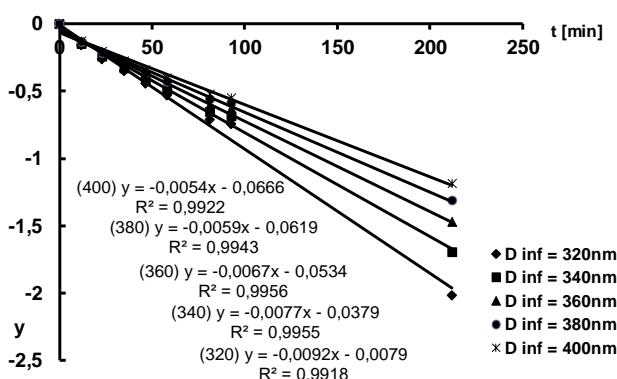


Figure 7: Linearization of the sets of $(x_i; y_i)$ data following equation (11); 10 μM Ag; ΔD_m between 320 nm and 400 nm

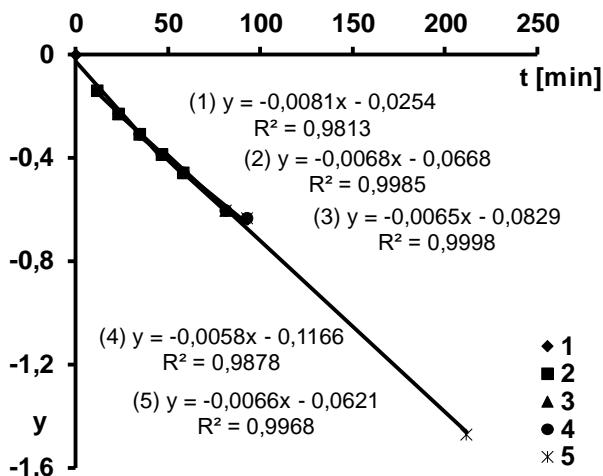


Figure 8: Linearization of the sets of $(x_i; y_i)$ data following equation (11); $10 \mu\text{M Ag}$; $\Delta D_m = 360 \text{ nm}$

It implies that the time constants (by variable x) for individual segments were not quite constant and were somewhat changing within the progress of agglomeration (and therefore also with t). This fact was consistent with the discussed assumption on similarities between aggregation and adsorption processes.

Conclusions

A tentative comparison of the observed time-dependent growth of silver nanoparticles nAg in a solution with the discussed adsorption of the sodium thiosulfate within its limited concentration range and at the constant potential -0.1 V vs. SCE on a polarized mercury electrode has outlined a partial model's analogy between the adsorption and the agglomeration effects. It turned out that at least to a certain measure the use of recently proposed relationships and isotherms would enable the evaluation or fitting of the kinetics of agglomeration. In case of solutions containing $10 \mu\text{M}$ nAg, the evaluated approximate size of the initial agglomerates was $D_0=50 \text{ nm}$, the estimated maximum (limit) diameter $D_m=400 \text{ nm}$.

Acknowledgment

The research was supported by SGSFChT_2018_003 and by the project SD373001/82/30352 (2016) of the University Pardubice.

References

1. Ciglenecki I., Cosovic B.: *Electroanalysis* 9, 775 (1997).
2. Krista J., Kopanica M., Novotny L.: *Anal. Chim. Acta* 386, 221 (1999).
3. Novotny L.: *DrSc.-Thesis. Acad. Sci. of the Czech Republic*, Prague 1998.
4. Oprsal J., Knotek P., Pouzar M., Palarcik J., Novotny L.: *Chem. Listy* 107, 386 (2013).
5. Novotný L.: US Patent 5,173,101, 1992.
6. Novotný L.: US Patent 5,294,324, 1994.
7. Novotný L.: *Chem. Listy* 95, 147 (2001).
8. Novotný L.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 342, 184 (1998).
9. Novotný L.: *69. Zjazd chemikov, Vysoké Tatry 11-15 September 2017*, (ChemZi 13/1, Slovenská chemická spoločnosť, Ed.), str. 203, 2017.
10. Novotný L.: *XXXVI. Modern Electrochemical Methods*, Jetřichovice, 23-27 May 2016, Proceedings (BEST Servis Ústí nad Labem, ed.), p. 152.
11. Novotný L.: *Úřad průmyslového vlastnictví Praha*, UV 2014-30527 (2014).
12. Novotný L.: *Úřad průmyslového vlastnictví Praha*, PV 2006-600 (2006).

Pokusný odhad aglomerace odpadních nanočástic založený na částečné podobnosti s elektrosorpčními procesy

Ladislav NOVOTNÝ, Abraham KABUTEY, Kateřina HRDÁ

Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice 2, e-mail: nvt.l@seznam.cz

Souhrn

V práci byl diskutován pokusný odhad kinetiky aglomerace odpadních nanočástic založený na částečné podobnosti s elektrosorpčními procesy. Využitelné podobnosti mezi oběma typy zmíněných procesů byly prezentovány a aplikovány na případu aglomerace nanočástic stříbra a elektrosorpce thiosíranu sodného. S využitím nedávno navržených vztahů a izoterem byly popsány alternativní možnosti prokládání a vyhodnocování některých kinetických průměrných parametrů agregace.

Klíčová slova: adsorbce/elektrosorpce, aglomerace nanočástic, kinetika růstu, nanočástice stříbra

Economical Efficiency of Biological Reductive Dechlorination for Decontamination of Hexachlorocyclohexane-Contaminated Soil

Jakub DYNTAR^a, Dana STRACHOTOVA^a, Tereza HNATKOVA^b

^a University of Chemistry and Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic, e-mail: dyntarj@vscht.cz

^b Dekonta Dretovice, Stehelceves, Czech Republic

Summary

Primarily as a consequence of the industrial era, soil in many places is contaminated by various chemicals. Companies and governments often hesitate in implementing a treatment plan because of a lack of information on the most economical method. This study aimed to determine and compare the costs of two ex situ decontamination options for hexachlorocyclohexane-contaminated soil, including the application of whey and zero valent iron, and incineration of contaminated soil. Based on a classification analysis of costs for individual activities in the decontamination process, a general cost model was designed, considering the amount of contaminated soil and duration of biodegradation as the key parameters. To determine the duration of biodegradation, the laboratory test of the efficiency of whey and zero valent iron application for the contaminated soil coming from the location Bratislava, Slovakia was performed.

Keywords: biodegradation, soil, hexachlorocyclohexane, cost calculation, environmental economics

Introduction

Soil contamination by halogenated substances is an environmental problem mainly caused by the massive utilization of pesticides and insecticides in agriculture. Halogenated contaminants contain halogen atoms (fluorine, chlorine, bromine, or iodine) within their molecules. Among halogenated soil contaminants is hexachlorocyclohexane (HCH), a chlorinated cyclic hydrocarbon that was used in the past as a pesticide to protect fruit, tobacco, and greenhouse trees or as an insecticide to protect livestock¹. In soils, HCH exhibits low mobility and is adsorbed to soil particles. Owing to its characteristics—in particular, that it is a relatively stable and non-water-soluble substance—HCH is classified both as a persistent organic pollutant and a volatile organic substance². HCH is decomposed by certain bacteria into tetrachlorocyclohexane, pentachlorocyclohexane, or even carbon dioxide³⁻⁷. It is suspected to be a human carcinogen. At present, the production and use of HCH is prohibited in the European Union countries⁸.

Common soil treatment technologies involve the destruction or modification of contaminants via thermal, physical, or chemical processes; the extraction or separation of contaminants from soil; or the immobilization of contaminants⁹.

Decontamination technologies can be classified by their processing site as follows:

- In situ decontamination methods, which entail decontamination of only underground water. For the decontamination of soil above this level, methods include venting, biodegradation and bioventing, and solidification/stabilization¹⁰.
- On-site decontamination methods, in which contaminated soil is excavated and processed directly at the contaminated site within mobile decontamination units¹¹.
- Ex situ decontamination methods, which involve excavation and transport of contaminated soil from the site and subsequent removal of contaminants using a suitable decontamination

technology. The most popular decontamination technologies include dumping, incineration in dangerous waste plants, biodegradation within a biodegradation area, thermal desorption, solidification/stabilization, and chemical oxidation¹².

Despite HCH's persistence in the environment, researchers determined in the late 20th century that bioremediation or biochemical degradation, a process during which contaminants are transformed into non-toxic and riskless substances by specific microorganisms, is plausible for HCH¹³. The biochemical degradation method can be applied in shallow and easily accessible contamination sites, or, in the case of a less permeable, heterogeneous environment, when the soil is excavated and transported to a decontamination area for treatment.

The main factors in the efficiency of ex situ biodegradation include biological degradability and concentration of the contaminant, soil permeability, temperature and sufficient aeration of the soil, level of homogenization, sufficient concentration of microflora with biodegradation potential, humidity, presence of nutrients for microorganisms, adsorption capacity of the soil, and concentration of organic carbon¹⁴. At present, combined soil decontamination methods using biological reductive dechlorination are being tested. The main mechanism behind this biodegradation process is dehalorespiration, during which anaerobic microorganisms naturally present in the soil utilize chlorinated substances as electron acceptors during metabolic processes, transforming these substances sequentially into non-toxic substances¹⁵.

Biological reductive dechlorination (BRD) can be performed using various additives, including zero-valent iron (ZVI)¹⁶ and organic substrate in the form of whey or molasses¹⁷. BRD combines the effects of gradual fermentation of generic organic substrate with the reductive effect of ZVI. This method involves the alternation of anaerobic and aerobic cycles. Within the anaerobic stage, electrons are released as ZVI is oxidized into ferrous oxide and the organic substrate is concurrently consumed by microorganisms naturally present in the soil. The released electrons induce reductive dechlorination of the contaminant, eventually resulting in its complete decomposition.

This study aimed to determine the costs of one ex situ biological reductive dechlorination option for hexachlorocyclohexane-contaminated soil. This option includes the application of whey and ZVI. Based on a classification analysis of costs for individual activities in the decontamination process, a general cost model was designed, considering the amount of contaminated soil and duration of biodegradation as the key parameters. To determine the duration of biodegradation, a laboratory testing of the efficiency of whey and ZVI application was performed. The costs of the described option were subsequently compared with the costs of incineration for the contaminated soil coming from the location Bratislava, Slovakia.

Materials and methods

Laboratory verification of the efficiency of whey and ZVI application

Laboratory verification of the efficiency of the application of whey and ZVI was carried out for contaminated soil coming from the location Bratislava, Slovakia (48.1818617N, 17.1369628E). The initial concentration of HCH isomers in the contaminated soil was 2 103 mg/kg of dry matter. For the experiment, 5 60L barrels were used, each containing 6 kg of screened, contaminated soil. The soil was wetted to achieve around 50% of dry mass, and 5 wt. % of whey (5 % dried whey + 95 % water), 5 wt. % of ZVI (iron powder – 80 % of spherical particles with the diameter ranging from 0,2 to 0,3 mm) was added in each barrel and the barrels were closed. The initial value of pH was 7.1 and the presence of the anaerobic and facultative anaerobic bacteria in soil was 1·104 CFU/kg of dry matter. The anaerobic stage lasted for 10 days and was followed by a 4-day aerobic stage². In the beginning of each aerobic stage the soil was stirred with paddle and the barrels were left opened. The stages were carried out at temperature 22 °C. In total 10 cycles were carried out and the experiment lasted 140 days. For each barrel, 3 samples were taken per each aerobic cycle. These samples were processed by the certified laboratory to obtain HCH concentrations.

Process model of ex situ decontamination using whey and ZVI

The process model of ex situ decontamination is shown in Figure 1.

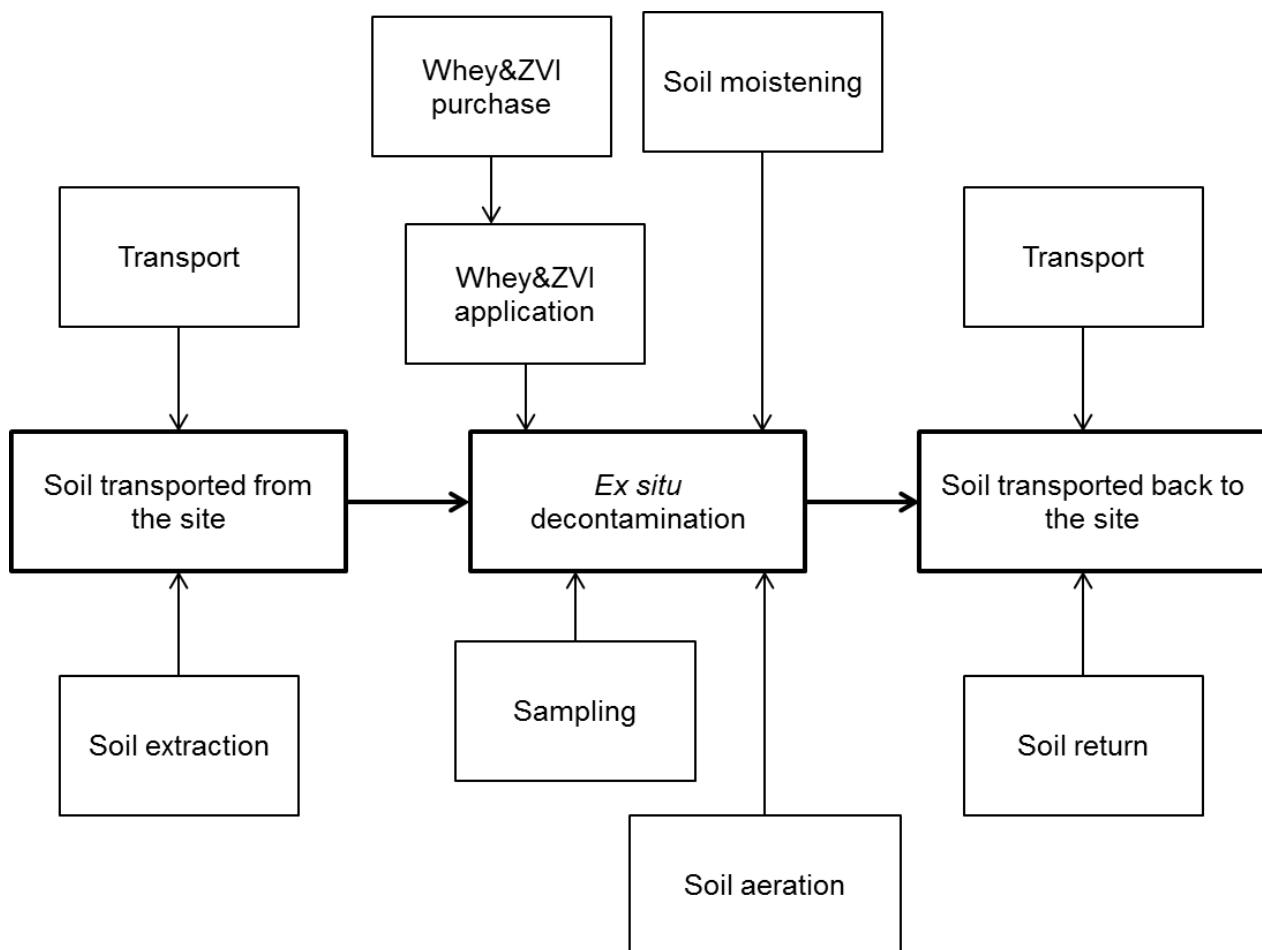


Figure 1: Process model of ex situ decontamination

First, an excavator was transported to the contaminated site to excavate the soil. The excavated soil was transported on a truck to the decontamination area. There, the humidity of the contaminated soil was adjusted to the required level. Subsequently, contaminants were analysed, and whey and ZVI was applied to the soil using a loader. The soil then underwent the anaerobic and aerobic cycles. During the transition to aerobic conditions, a soil sample was taken, the soil humidity was adjusted, and the soil was aerated using an excavator. Finally, the soil was loaded onto a truck using a loader and returned to its original location.

General cost model of ex situ decontamination using whey and ZVI

Based on the process model of ex situ decontamination using whey and ZVI, a classification cost analysis was conducted. Costs were divided into fixed costs (C_f) and variable costs [$C_{vi}(Q)$ and $C_{vj}(t)$], the latter determined by two variables: the volume of decontaminated soil Q and the duration of biodegradation t . The model of the cost function is represented by the following equation:

$$C(Q, t) = C_f + \sum_{i=1}^7 C_{vi}(Q) + \sum_{j=1}^3 C_{vj}(t). \quad (1)$$

Table 1 shows the values of cost items in the form of expert estimates.

Table 1: Values of cost items in the form of expert estimates

Activity	Cost item	Cost rate	Cost type	Cost level
Collection of soil from site	Excavation of contaminated soil on-site	€ 1.7 per ton of soil	$C_{v1}(Q)$	€ 1.7 per ton · Q (tons)
	Transport of excavated soil to decontamination site at a distance of 50 km by 12-ton truck	€ 3.9 per ton of soil	$C_{v2}(Q)$	€ 3.9 per ton · Q (tons)
<i>Ex situ</i> decontamination	Rental of decontamination area for 3,000 tons of soil	€ 83,400 per year	C_f	€ 83,400 per year · t (years)
	Purchase of whey	€ 370 per ton of whey	$C_{v3}(Q)$	€ 370 per ton · 0.05 · Q (tons)
	Purchase of ZVI	€ 494 per ton of ZVI	$C_{v4}(Q)$	€ 494 per ton · 0.05 · Q (tons)
	Soil moistening	€ 36.5 per day	$C_{v1}(t)$	€ 36.5 per day · t (days)
<i>Ex situ</i> decontamination	Application of whey and ZVI using loader	€ 0.4 per ton of soil	$C_{v5}(Q)$	€ 0.4 per ton · Q (tons)
	Sampling	€ 133.3 per sample	$C_{v2}(t)$	€ 133.3 per sample · t (days) / cycle duration, i.e. 14 days
	Soil aeration	€ 36.5 per day	$C_{v3}(t)$	€ 36.5 per day · t (days)
Return of soil to site	Transport of decontaminated soil to site at a distance of 50 km by 12-ton truck	€ 3.9 per ton of soil	$C_{v6}(Q)$	€ 3.9 per ton · Q (tons)
	Return of soil to site	€ 1.7 per ton of soil	$C_{v7}(Q)$	€ 1.7 per ton · Q (tons)

Costs of decontamination via incineration are not dependent on t and can be determined as follows:

$$C(Q) = p_I \cdot Q, \quad (2)$$

where p_I is the price of incineration provided by an external supplier as a service. Price of incineration was estimated to be €463 per ton of soil.

Results and Discussion

Efficiency of whey and ZVI application at the laboratory testing

Figure 2 shows efficiency of whey and ZVI application at the laboratory testing.

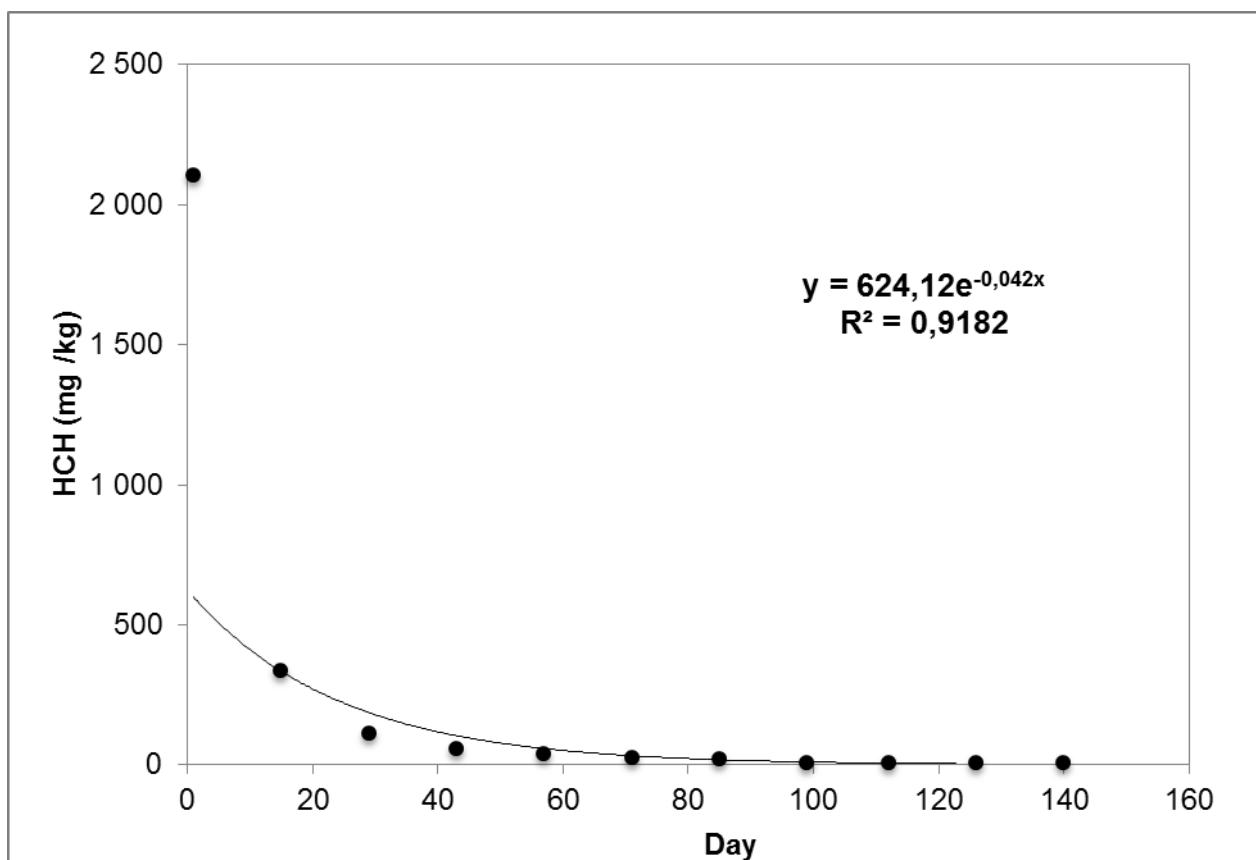


Figure 2: HCH concentrations over time

Rapid and significant reduction of HCH concentration occurred in approximately first 40 days of the laboratory testing. In this period of time the initial HCH concentration decreased from 2 103 mg/kg to 57 mg/kg which represented 97% efficiency. Then, the reduction of HCH concentration slowed down distinctly reaching the minimal HCH concentration 4 mg/kg after 8 anaerobic/aerobic cycles. To approximate the evolution of HCH concentrations over time exponential regression was suggested to be appropriate.

Based on the laboratory testing of the efficiency of whey and ZVI application, the duration of biodegradation t_1 equal to 40 days (i.e. the period with rapid and significant HCH reduction) and t_2 equal to 112 days (i.e. minimal reached HCH concentration) were considered and the general cost model was used to assess an economically efficient treatment plan for soil used in laboratory testing. There were two possible options of the treatment such as:

- Option 1 – application of whey and ZVI.
- Option 2 – incineration of contaminated soil.

For Option 1, it was assumed that the contaminated site was located 50 km from the decontamination area large enough to treat 3 000 tons of soil as the maximum. Soil was transported between the contaminated site and decontamination area using 12-t trucks. Sampling was conducted at the end of each aerobic cycle. Based on the cost items (see Table 1) and the duration of biodegradation t the value $C(Q,t)$ for Option 1 was determined using Equation 1, for the quantities of soil to be treated ranging from

100 to 3 000 tons. For Option 2, it was assumed to contract an external company for the incineration of contaminated soil. The value of $C(Q)$ for the quantities of soil to be incinerated ranging from 100 to 3 000 tons was determined using Equation 2.

$C(Q,t)$ and $C(Q)$ for varying Q shows Figure 3.

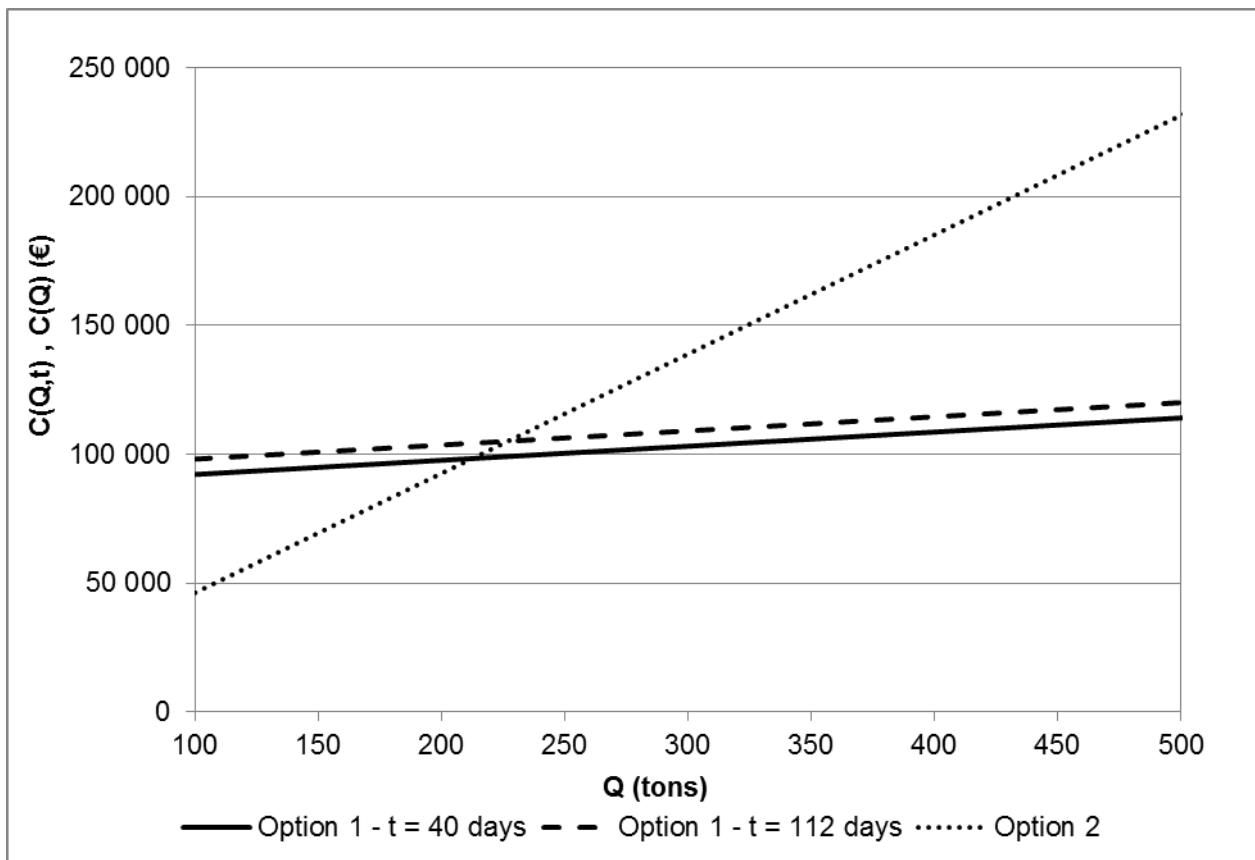


Figure 3: Change in $C(Q,t)$ and $C(Q)$ in options 1 and 2 for varying Q

For both t_1 and t_2 break-even point lied between 200 and 250 tons of soil. It means that when treating a small amount of soil up to approximately 200 – 250 tons, incineration is more economical than the application of whey and ZVI.

Conclusion

1. During the laboratory testing of the efficiency of whey and ZVI application in treating HCH contaminated soil, the most significant reduction of HCH concentration occurred in approximately first 40 days.
2. The minimal HCH concentration was reached in approximately 112 days and did not systematically decrease any further.
3. Exponential regression is suggested to describe HCH concentration evolving over time.
4. During the laboratory testing we did not reach HCH concentration $\leq 0.1 \text{ mg/kg}$ which is the concentration required by the law No. 13/1994 Sb. in the Czech Republic. From this point of view, the incineration seems to be better way to treat the contaminated soil.
5. Based on a classification analysis of costs for individual activities in the decontamination process, a general cost model was designed, considering the amount of contaminated soil and duration of biodegradation as the key parameters.

6. The outputs of the general cost model showed that when treating a small amount of soil up to approximately 200 – 250 tons the incineration is more economical than the application of whey and ZVI for both the duration of biodegradation representing the period with rapid and significant HCH reduction and the time of reaching minimal HCH concentration.

Acknowledgement

This work was supported by The Ministry of Education and Research of the Czech Republic; project E! 5164, 7D10003 Popelím – “Degradation of isomers of HCH and DDT and its degradation products individually and in combination, in real contaminated matrices”.

References

1. N. Garg, P. Lata, S. Jit, N. Sangwan, A. K. Singh, V. Dwivedi, N. Niharika et al., Laboratory and field scale bioremediation of hexachlorocyclohexane (HCH) contaminated soils by means of bioaugmentation and biostimulation, *Biodegradation* 2016, 27(2-3), 179 – 193.
2. L. Zidkova, C. Bumbac, C. Cosma, Degradation of HCH isomers, DDT and their degradation intermediates in highly contaminated soil, Proceedings of 5th International Symposium on Biosorption and Bioremediation 2012, 96 – 99.
3. J. Datta, A. K. Maiti, D. P. Modak, P. K. Chakrabartty, P. Bhattacharyya, P. K. Ray, Metabolism of gamma-hexachlorocyclohexane by *Arthrobacter citreus* strain BI-100: Identification of metabolites, *J. Gen. Appl. Microbiol.* 2000, 46(2), 59 – 67.
4. M. Suar, A. Hauser, T. Poiger, H. R. Buser, M. D. Müller, C. Dogra, V. Raina et al., Enantioselective transformation of α -hexachlorocyclohexane by the dehydrochlorinases LinA1 and LinA2 from the soil bacterium *Sphingomonas paucimobilis* B90A, *Appl. Environ. Microbiol.* 2005, 71(12), 8514 – 8518.
5. T. M. Phillips, A. G. Seech, H. Lee, J. T. Trevors, Biodegradation of hexachlorocyclohexane (HCH) by microorganisms, *Biodegradation* 2005, 16(4), 363 – 392.
6. V. Raina, D. Rentsch, T. Geiger, P. Sharma, H. R. Buser, C. Holliger, R. Lal et al., New metabolites in the degradation of α -and γ -hexachlorocyclohexane (HCH): pentachlorocyclohexenes are hydroxylated to cyclohexenols and cyclohexenediols by the haloalkane dehalogenase LinB from *Sphingobium indicum* B90A, *J. Agric. Food Chem.* 2008, 56(15), 6594 – 6603.
7. K. Bala, B. Geueke, M. E. Miska, D. Rentsch, T. Poiger, M. Dadhwal, R. Lal et al., Enzymatic conversion of ϵ -hexachlorocyclohexane and a heptachlorocyclohexane isomer, two neglected components of technical hexachlorocyclohexane, *Environ Sci Technol* 2012, 46(7), 4051-4058.
8. J. Vijgen, P. C. Abhilash, Y. F. Li, R. Lal, M. Forter, J. Torres, N. Singh et al., Hexachlorocyclohexane (HCH) as new Stockholm Convention POPs—a global perspective on the management of Lindane and its waste isomers, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2011, 18(2), 152 – 162.
9. H. M. Buettner, W. D. Daily, Cleaning contaminated soil using electrical heating and air stripping, *J. Environ. Eng.* 1995, 121(8), 580 – 589.
10. P. C. Johnson, C. C. Stanley, M. W. Kemblowski, D. L. Byers, J. D. Colthart, A practical approach to the design, operation, and monitoring of *in situ* soil-venting systems, *Ground Water Monit. Remediat.* 1990, 10(2), 159 – 178.
11. S. C. Wilson, K. C. Jones, Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): a review, *Environ. Pollut.* 1993, 81(3), 229 – 249.

12. M. C. Steele, J. Pichtel, *Ex-situ remediation of a metal-contaminated superfund soil using selective extractants*, *J. Environ. Eng.* 1998, 124(7), 639 – 645.
13. T. M. Phillips, H. Lee, J. T. Trevors, A. G. Seech, *Mineralization of hexachlorocyclohexane in soil during solid-phase bioremediation*, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 2004, 31(5), 216 – 222.
14. T. M. Vogel, *Bioaugmentation as a soil bioremediation approach*, *Curr. Opin. Biotechnol.* 1996, 7(3), 311 – 316.
15. H. D. May, G. S. Miller, B. V. Kjellerup, K. R. Sowers, *Dehalorespiration with polychlorinated biphenyls by an anaerobic ultramicrobacterium*, *Appl. Environ. Microbiol.* 2008, 74(7), 2089 – 2094.
16. D. W. Elliott, H. L. Lien, W. X. Zhang, *Degradation of lindane by zero-valent iron nanoparticles*, *J. Environ. Eng.* 2009, 135(5), 317 – 324.
17. F. Valentino, C. Riccardi, S. Campanari, D. Pomata, M. Majone, *Fate of β-hexachlorocyclohexane in the mixed microbial cultures (MMCs) three-stage polyhydroxyalkanoates (PHA) production process from cheese whey*, *Bioresour. Technol.* 2015, 192, 304 – 311.

Ekonomická efektivita biologické dechlorace zemin kontaminovaných hexachlorocyklohexanem

Jakub DYNTAR¹, Dana STRACHOTOVÁ¹, Tereza HNÁTKOVÁ²

¹ VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha, Česká republika

² Dekonta Dřetovice, Stehelčevěs, Česká republika

Souhrn

V tomto článku popisujeme ekonomické srovnání aplikace nulamocného železa a syrovátky s metodou spalování při odstraňování hexachlorocyklohexanu obsaženého v zeminách. Na základě procesní analýzy byl navržen nákladový model, jehož proměnnými jsou množství kontaminované zeminy a doba trvání biodegradace. Doba trvání biodegradace byla stanovena pomocí laboratorního testování.

Klíčová slova: biodegradace, půda, hexachlorocyklohexan, kalkulace nákladů, environmentální ekonomika.

The effect of caesium ions on a natural anaerobic microbial community

Rojina SHRESTHA^a, Jana STEINOVÁ^a, Alena ŠEVCŮ^a, Hana KOVÁŘOVÁ^b, Tomáš ČERNOUŠEK^b, Jakub KOKINDA^b, Romana HADRAVOVÁ^c

^a Technical University of Liberec, ^bResearch Centre Rez, ^cInstitute of Organic Chemistry and Biochemistry of the Czech Academy of Sciences

e-mail: jakub.kokinda@cvrez.cz

Abstract

Radioactive isotopes and fission products represent a serious danger to humans and other living organisms. The radioisotope Caesium(Cs)-137 has received much attention due to its long half-life, high solubility in water and similarity to potassium, a metabolically important chemical element. Interestingly, some groups of microorganisms can interact with Cs through accumulation or sorption and, consequently, have been suggested as excellent Cs bioremediators. In this study, the effect of different concentrations of non-radioactive Cs⁺ ions on the survivability of natural anaerobic bacteria was determined using molecular-biological methods and transmission electron microscopy. Lower Cs concentration (0.5 mM) promoted bacterial growth (specifically total bacterial biomass and nitrate-reducing bacteria), while higher concentrations (1 mM) limited bacterial growth, with 5 mM found to be lethal. These findings corresponded well with the results of TEM.

Keywords: caesium, anaerobic bacteria, radioactive waste repository, molecular-biological methods

Introduction

The majority of waste produced by nuclear power plants and other nuclear-fission based applications contains radioactive material. A release of radioactive isotopes and fission products into the environment can cause serious harm to humans and other living organisms. Much attention has been given to the radioisotope Caesium(Cs)-137 relative to its long half-life, the high solubility of Cs salts in water and its similarity to potassium (K), a metabolically important chemical element (Ivshina et al., 2002). Notably, Cs-137 was one of the main radioactive materials released from the Fukushima Daiichi nuclear power plant damaged by the tsunami in March 2011.

Even though it is regarded as a nonessential biological element, Cs⁺ ions can be assimilated by living organisms such as bacteria, fungi and plants (Kato et al., 2016, Gyuricza et al., 2010, White and Broadley 2000). Some bacterial species can tolerate high Cs⁺ ion concentrations, though it is toxic to others. As an example, *Cupriavidus metallidurans* strain CH34, the most Cs⁺ resistant strain discovered to date, has been shown to grow in the presence of 500 mM CsCl (Dekkar et al., 2014), while growth of the common soil bacterium *Pseudomonas aeruginosa* was inhibited by ~0.45 mM Cs⁺ (Kang et al., 2017). Microorganisms can take up Cs⁺ either through incorporation via the K⁺ transport system thanks to its chemical similarity to K⁺ (Avery, 1995, Kato et al., 2016), or it can be adsorbed on the surface of cell walls (Lan et al., 2014). Consequently, microorganisms can prove useful for the removal of Cs from the contaminated sites (Komoriya et al., 2016).

Generally speaking, high-level radioactive waste is usually disposed in deep, stable, geological structures, usually by encapsulating in a metal canister surrounded by bentonite buffer and embedding it in the host rock. The deep geosphere is not a sterile environment, however, microorganisms showing a diverse metabolic activity may be present in both the buffer material and the host rock (Masurat et al., 2010a). Moreover, microorganisms could also reach the repository site via flowing groundwater through bedrock fractures and fissure or be introduced during the repository operation phase. The activity of anaerobic microorganisms within the repository could conceivably influence and/or compromise the

safety performance of the whole disposal system. As intact metal containers are the only absolute barrier to radionuclide transportation (Masurat et al., 2010b), any corrosion or damage to the waste canister could result in radionuclide release and transportation to the surface biosphere or mobilisation through groundwater (Stroes-Gascoyne and Sargent, 1998), with Cs⁺ transportation facilitated through ion bioaccumulation and migration of microorganisms.

Previous studies have shown that bacterial exudates can influence Cs⁺ adsorption on clay minerals (Wendling et al., 2005), a material proposed as backfill and as a buffer material. Sulphate-reducing bacteria (SRB) in particular have been shown to decrease Cs⁺ adsorption, thus enhancing the mobility of Cs⁺ (Russel et al., 2004). As such, it is vital that interactions between Cs⁺ and the natural anaerobic microbial communities present in deep geological radioactive waste repositories are fully understood.

The main aim of this study was to investigate the effect of non-radioactive Cs⁺ on natural anaerobic microbial consortia sourced from groundwater. Particular focus was directed to the effect of increasing Cs⁺ concentrations on SRB and nitrate-reducing bacteria (NRB) that could compromise the safety of deep geological radioactive waste repositories.

Experimental set-up

Natural groundwater was collected at the Josef Underground Research Centre, Czech Republic (source "VITA") immediately before performing the experiment. Preliminary characterisation confirmed a high abundance of anaerobic sulphate-reducing bacteria. For this study, commercially available CsCl (Lach-Ner, Czech Republic) was used as the caesium source, with Cs⁺ concentrations set at 0.5 mM, 1 mM and 5 mM, along with a negative control with no Cs⁺. Sub-samples were collected after 0, 1, 3, 6, 8 and 23 days. The experiment was performed under strictly anaerobic conditions in the anaerobic glove box (Jacomex GP, France).

In order to determine bacterial viability, bacterial membrane integrity was analysed using Live/Dead staining, using the Live/Dead[®] BacLightTM bacterial viability kit (L-7005, ThermoFisher) according to the manufacturer's instructions. The kit contains a mixture of nucleic acid binding dyes, SYTO[®] 9 green-fluorescent and propidium iodide, with green fluorescence detecting live bacteria and red fluorescence (propidium iodide) detecting dead bacteria. Samples (10 ml) of differing Cs⁺ concentration were prepared in duplicate and Live/Dead staining performed after 3 and 8 days. Each sample was first centrifuged at 5000 rpm for 15 min, then the supernatant was discarded and the resultant pellet used for staining analysis. A 5 µl sample was taken from the pellet and mixed with 3 µl of the probe and incubated under dark conditions for 15 min before analysis under a fluorescence microscope.

Transmission electron microscopy (TEM) was performed using a JEM-1011 microscope (JEOL, USA), using 30 ml samples that had been centrifuged at 8000 rpm for 15 min then analysed without negative contrast colouring. As with Live/Dead staining, TEM was performed after 3 and 8 days.

The remaining sample volume was sterile filtered to concentrate biomass for further microbiological analysis. Molecular analysis was performed at the beginning of the experiment and at days 1, 6 and 23. Total DNA was extracted from the filters using the MoBio Power Water DNA extraction kit (MoBio Laboratories, Inc., USA) following the manufacturer's protocol. The extracted DNA was then quantified with a Qubit 2.0 fluorimeter (Life Technologies, USA). A quantitative polymerase chain reaction (qPCR) was employed to monitor the relative level of SRB (by detecting levels of genes for adenosine-5'-phosphosulphate reductase *apsA* and dissimilatory sulfite reductase *dsrA2* (Ben-Dov et al., 2007)) and nitrate-reducing bacteria (NRB) (by detecting relative levels of the nitrite reductase genes *nirK* and *nirS* and the nitrous oxide reductase gene *nosZ* (Geets et al., 2007)).

In addition, the 16S rDNA gene was used for monitoring changes in total bacterial biomass, using primer 16S rRNA (Clifford et al., 2012). Reaction mixtures were prepared as follows: per 10 µL reaction volume, 5 µL KAPA SYBR FAST qPCR Kit (Kapa Biosystems, Inc., MA, USA), 0.4 µL of 20 µM forward and reverse primer mixture (Generi Biotech, Czech Republic, IDT, US) with the addition of 3.6 µL ultra-pure water (Bioline, UK) and 1 µL of DNA. Each sample was analysed in duplicate with ultra-pure water used as a template in a negative control. Measurements were performed in duplicate using a LightCycler®

480 instrument (Roche, Switzerland) under the following reaction conditions: 5 min at 95 °C for initial denaturation, followed by 45 cycles of 10 s at 95 °C, 15 s at 60 °C and 20 s at 72 °C. Finally, a melting curve was set for 5 s at 95 °C, 1 min at 65 °C and final ranging from 60 to 98 °C, with a temperature gradient of 40 °C per 10 s. The purity of the amplified fragment was determined through observation of a single melting peak. Crossing point values were obtained using the 'second derivative maximum' method included in the LightCycler® 480 Software. The method uses different amplification efficiencies for each primer, determined by measuring the slope of curves constructed from a serial dilution of template DNA from five internal environmental standards. During the evaluation process, a water sample was normalised to dilution and the total amount of DNA extracted. The relative abundance of the bacterial 16S rDNA gene and functional genes was calculated and expressed as a fold change between two states (at a given sampling time and at an initial time) using the delta Cq method. Based on the approach used, it is necessary to consider each molecular biological marker separately and observe the trends in relative abundance over time.

Results and discussion

Relative quantification of SRB, NRB and total bacterial biomass

Total bacterial biomass increased significantly in the 0.5 mM Cs⁺ sample after six days and continued to do so until the end of the experiment (Figure 1A). Similarly, bacterial abundance increased after three days in the control without Cs⁺. In contrast, not any bacterial growth was observed in both the 1 mM and 5 mM Cs⁺ samples.

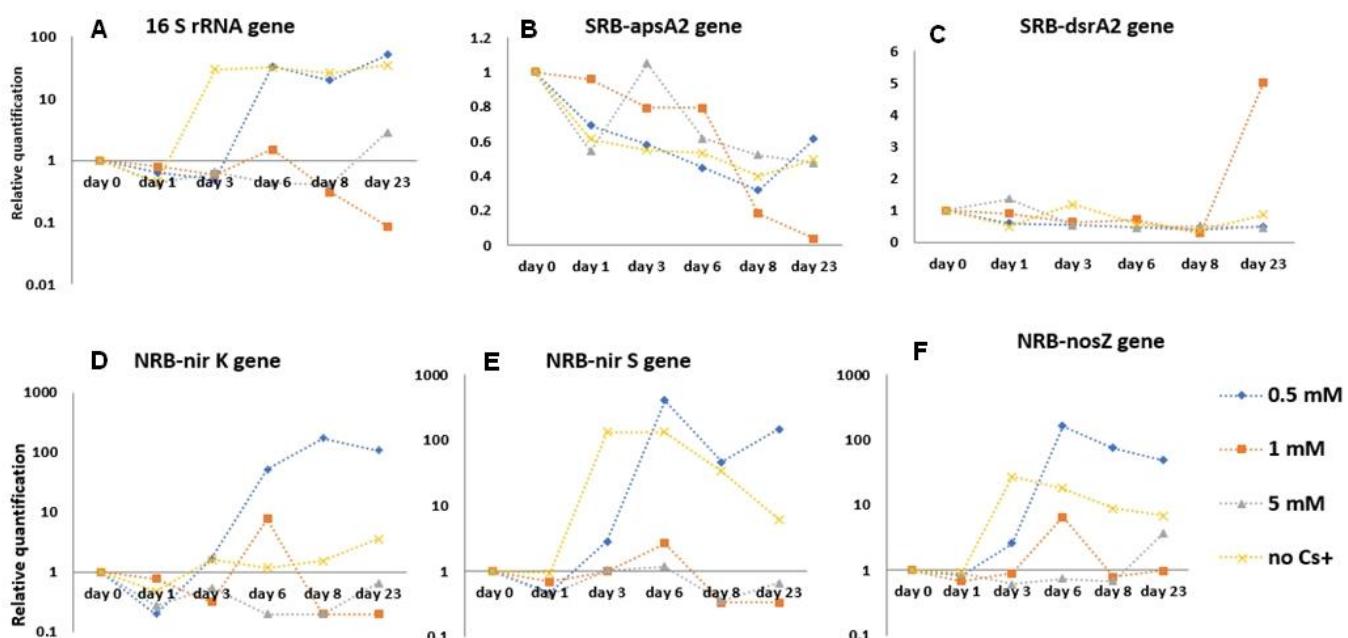


Figure 1: Relative quantification of specific gene markers at different Cs⁺ concentrations (0, 0.5, 1, and 5 mM) over 23-days determined using qPCR. Note logarithmic scale of A, D, E, and F

There was no proliferation of SRB in any Cs⁺ treatment, including the control (Figure 1B, C). On the other hand, all three marker genes for NRB showed enhanced growth at 0.5 mM Cs⁺ after six days, with the increase of 50, 400 and 160-fold of the relative value detected by nirK, nirS and nosZ genes, respectively (Figure 1D, E, F). The positive effect of Cs⁺ may be due to changes in environmental conditions as Cs⁺ quickly oxidises and interacts with oxygen-donor ligands more easily than with nitrogen-donor ligands (Avery, 1995), which could favour NRB. As a consequence, NRB growth could decrease the redox potential in the waste repository. Higher concentrations of Cs⁺ (1 and 5 mM) were

clearly toxic to NRB, most probably due to Cs⁺-induced K⁺ starvation and impairment of metabolic pathways comprising K⁺-dependent enzymes (Avery, 1995).

Live/Dead staining

While living bacteria were present in high numbers at the lowest Cs⁺ concentration (0.5 mM), a much higher proportion of dead bacteria was detected at the highest Cs⁺ concentration (5 mM) after three and eight days (figure 2). The results obtained from Live/Dead cell staining analysis correspond well with the results of the qPCR analysis.

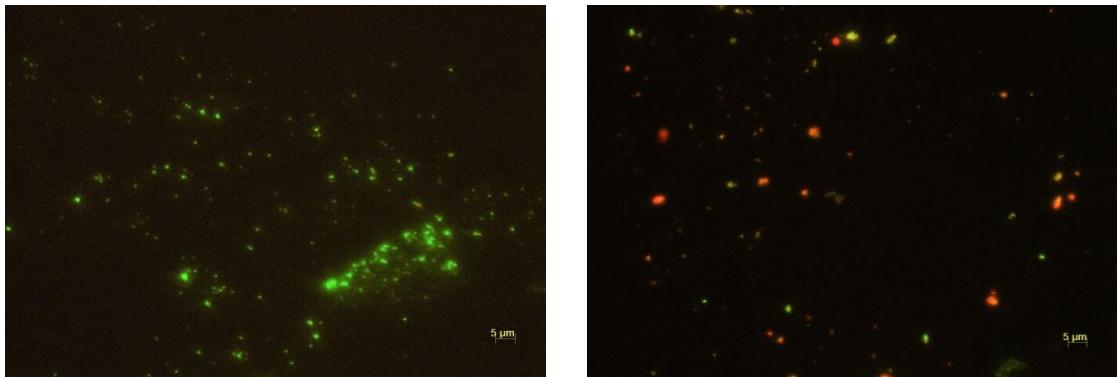


Figure 2: Live/Dead cell staining analysis – the presence of living bacteria is denoted by green fluorescence at 0.5 mM Cs⁺ concentration (left) and dead bacteria are marked with red fluorescence at 5 mM Cs⁺ concentration after eight days

TEM analysis

TEM results were consistent with those obtained from qPCR and Live/Dead cell staining analysis. Numerous bacterial cells were detected using TEM in the 0.5 mM Cs⁺ sample (Figure 3), with lower numbers observed in the 1 mM Cs⁺ solution. At the highest Cs⁺ concentration (5 mM), a low number of destroyed bacterial cells were observed.

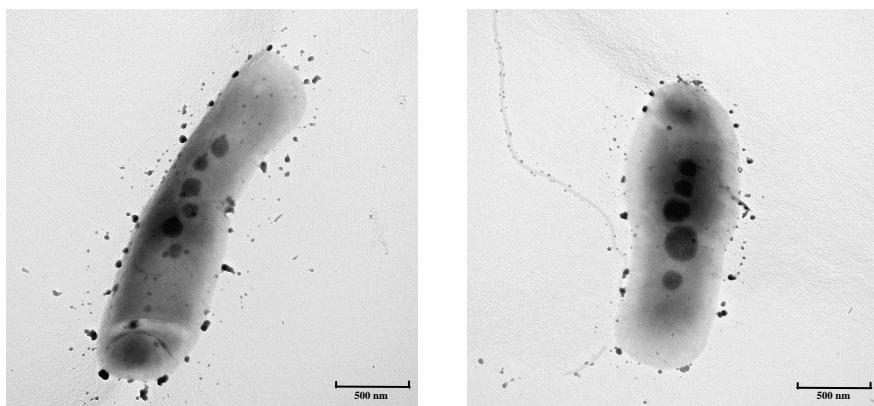


Figure 3: TEM image showing the presence of bacteria in 0.5 mM Cs⁺ after eight days

Conclusion

We described the effect of increasing concentrations of non-radioactive Cs⁺ ions on an anaerobic microbial consortium from natural underground water. Lower Cs⁺ concentrations (0.5 mM) promoted bacterial proliferation, especially total biomass and NRB. In contrast, the 1 mM Cs⁺ solution limited bacterial growth and the 5 mM Cs⁺ solution was lethal to natural bacteria. These findings were supported by similar observations using Live/Dead cell staining and TEM analysis. Although the highest Cs⁺ concentration had an inhibitory effect on bacteria, lower concentrations could still induce growth of NRB, which could influence redox conditions in radioactive waste repositories. Further studies including physico-chemical measurements and sequencing techniques could reveal more information on the influence of Cs on natural microbial communities and its relevance for radioactive waste repository safety.

References

- Avery S.V. 1995 Caesium accumulation by microorganisms: uptake mechanisms, cation competition, compartmentalization and toxicity. *Journal of Industrial Microbiology*, 14 (2), 76 – 84
- Ben-Dov. E., Brenner. A., Kushmaro .A., 2007. Quantification of sulfate-reducing bacteria in industrial wastewater, by real-time polymerase chain reaction (PCR) using dsrA and apsA genes. *Microb. Ecol.* 54, 3, 439 – 451
- Clifford.R.J., Milillo. M., Prestwood.J., Quintero.R., Zurawski. D.V., Kwak.Y., Waterman.P.E., Lesho.E.P., Gann.P.M., 2012. Detection of Bacterial 16S rRNA and Identification of Four Clinically Important Bacteria by Real-Time PCR. *Plos One.* 7, 11, e48558
- Dekker, L., Osborne, T.H., Santini, J.M., 2014. Isolation and identification of cobalt- and caesium-resistant bacteria from a nuclear fuel storage pond. *FEMS Microbiol. Lett.* 359, 81 – 84.
- Geets. J., Cooman M.D., Wittebolle.L., Heylen. K., Vanparys. B., Vos. P.D., Verstraete. W., Boon.N., 2007. Real-time PCR assay for the simultaneous quantification of nitrifying and denitrifying bacteria in activated sludge. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* .75, 211 – 221
- Gyuricza.V., Declerck.S., Boulois D.H., 2010. Arbuscular mycorrhizal fungi decrease radiocesium accumulation in *Medicago truncatula*. *Environ. Radioact.* 101, 591-596
- Ivshina, I.B., Peshkur, T.A., Korobov, V.P., 2002. Efficient uptake of cesium ions. *Microbiol.*, 71;3, 357 – 361.
- Kang, S-M., Jang, S-C., Heo, N.S., Oh, S.Y., Cho, H-J., Rethinasabapathy, M., Villian, A.T.E., Han Y-K., Roh, C., Huh, Y.s., 2017. Cesium-induced inhibition of bacterial growth of *Pseudomonas aeruginosa* PAO1 and their potential application for bioremediation of waste water. *Hazardous materials.* 338, 323 – 333.
- Kato,S., Goya, E., Tanaka, M., Kitagawa, W., Kikuchi, Y., Asano, K., Kamagata, Y., 2016. Enrichment and isolation of *Flavobacterium* strains with tolerance to high concentration of cesium ion. *Scientific reports.* DOI:10.1038/srep20041
- Komoriya.T., Okamoto.K., Toyama. T., 2017. Effect of addition of bacteria on the removal of radioactive cesium from ocean sludge in a circulation type purification system. *Geomate.* 12, 32, 121 – 126
- Lan, T., Feng, Y., Liao, J., Li, X. et al., 2014. Biosorption behavior and mechanism of cesium-137 on *Rhodospirillum fluviale* strain UA2 isolated from cesium solution. *J. Environ. Radioactivity* 134, 6 – 13.
- Masurat, P., Eriksson, S., Pedersen, K., 2010a. Evidence of indigenous sulphate-reducing bacteria in commercial Wyoming bentonite MX-80. *Appl. Clay Sci.* 47, 51 – 57.
- Masurat, P., Eriksson, S., Pedersen, K., 2010b. Microbial sulphide production in compacted Wyoming bentonite MX-80 under in situ conditions relevant to a repository for high-level radioactive waste. *Appl. Clay Sci.* 47, 58 – 64.
- Russel, R.A., Holden, P.J., Payne, T.E., McOrist, G.D., 2004. The effect of sulfate-reducing bacteria on adsorption of ¹³⁷Cs by soils from arid and tropical regions. *J. Environ. Radioactivity* 74, 151 – 158

Stroes-Gascoyne, S., Sargent, F.P., 1998. The Canadian approach to microbial studies in nuclear waste management and disposal. *J. Contam. Hydrol.* 35, 175 – 190.

Wendling et al. 2005. Cesium Desorption from Illite as Affected by Exudates from Rhizosphere Bacteria. *Env. Sci. Technol.* DOI: 10.1021/es048809p

White, P.J., Broadley, M. R., 2000. Mechanism of caesium uptake by plants. *New Phytol.* 147, 241 – 256.

Acknowledgement

This work was supported through the Euratom research and training programme 2014 – 2018 under grant agreement No. 661880 (Microbiology in Nuclear Waste Disposal - MIND). and the work of Rojina Shrestha was supported by the Ministry of Education of the Czech Republic under SGS project no. 21176/115 of the Technical University of Liberec. Financial support of presented work was received from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic - project LQ1603 Research for SUSEN. This work was completed under the aegis of the SUSEN Project (established within the framework of the European Regional Development Fund (ERDF), under project CZ.1.05/2.1.00/03.0108, and the European Strategy Forum on Research Infrastructures (ESFRI), under project CZ.02.1.01/0.0/0.0/15_008/0000293, which is financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sports – project LM2015093 Infrastructure SUSEN. The also acknowledge support through NPU project LO1302 from the Ministry of Education of the Czech Republic.

Vliv cesných iontů na přirozené společenstvo anaerobních bakterií

Rojina SHRESTHA^a, Jana STEINOVÁ^a, Alena ŠEVCŮ^a, Hana KOVÁŘOVÁ^b, Tomáš ČERNOUŠEK^b, Jakub KOKINDA^b, Romana HADRAVOVÁ^c

^a Technická univerzita Liberec, ^b Centrum výzkumu Řež, s.r.o., e-mail: jakub.kokinda@cvrez.cz

^c Ústav organické chemie a biochemie AV ČR

Souhrn

Radioaktivní isotopy a štěpné produkty představují vážné nebezpečí pro lidi a ostatní živé organismy. Radioisotopu cesia (Cs) 137 je přikládána velká pozornost zejména kvůli jeho dlouhému poločasu rozpadu, vysoké rozpustnosti ve vodě a chemické podobnosti s draslíkem – metabolicky důležitým biogenním prvkem. Na základě toho mohou některé skupiny mikroorganismů cesium akumulovat nebo sorbovat, a díky tomu jsou vhodné pro bioremediaci. V této práci byl studován vliv různých koncentrací neradioaktivních iontů cesia na přežití přirozeně se vyskytujících anaerobních bakterií pomocí molekulárně-biologických metod a transmisní elektronové mikroskopie. Bylo pozorováno, že nižší koncentrace cesia (0.5 mM) podporují bakteriální růst (celkovou bakteriální biomasu a nitrát-redukující bakterie), zatímco vyšší koncentrace (1 mM) růst bakterií omezují a koncentrace 5 mM je pro bakterie letální. Tato zjištění korespondují s výsledky získanými pomocí transmisní elektronové mikroskopie.

Klíčová slova: cesium, anaerobní bakterie, úložiště radioaktivních odpadů, molekulárně-biologické metody

Fly ash as a new sorbent for CO₂ emissions reduction

Barbora MIKLOVÁ, Marek STAF

University of Chemistry and Technology Prague, Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection, Technická 5, 166 28 Prague 6,
e-mail: miklovab@vscht.cz

Abstract

The study is focused on reduction of anthropogenic carbon dioxide emissions from the atmosphere, which are created mainly due to fossil fuels incineration. Removal of CO₂ by post-combustion process, realized via adsorption on a suitable solid material can be considered as promising way in comparison with currently applied absorption processes. A wide range of materials, both natural and synthetic, is tested for these purposes. In this study, fly ashes, collected from the ESPs of power and heating plants were chosen as an experimental material for CO₂ capture. Potential application of fly ashes as well as bottom ashes provides in fact no material costs, since these materials are usually disposed as wastes. Tested materials were characterized by different methods, namely: XRF, BET surface, pore size distribution and TG analysis. Sorption properties were tested in two markedly different temperature ranges using two flow-through apparatuses and by static adsorption method. The aim of the study was to verify capacities of physical and chemical CO₂ sorption for each fly ash at different conditions. Based on the results it can be stated that only physical sorption is not sufficient for CO₂ sorption and chemical sorption mechanism is therefore more important for this process. The highest sorption capacity (5.78 g·100 g⁻¹), which was reached in high temperature sorption, documents that these waste materials are able to be competitive to other e.g. synthetic sorbents.

Keywords: fly ash, surface characterization, CO₂ capture, high-temperature sorption

Introduction

Combustion of fossil fuels together with cement industry is considered as the main contributor to anthropogenic emissions of carbon dioxide to the Earth's atmosphere. These emissions are partly captured by ecosystems and oceans. However, the residual amount of CO₂ has probably a negative impact on global warming associated with climate change¹. U.S. Energy Information Administration (EIA) predicts an increase of CO₂ emissions by ca. 3.3 billion metric tons between years 2012 and 2020. According to this trend, the global CO₂ emissions will reach 25.6 billion metric tons in the year 2020 and further growth is projected to exceed 43 billion metric tons till the year 2040. These predictions do not include those plans in the United States that will accomplish the goals of Clean Power Plan (CPP) regulation and will decrease CO₂ emissions by ca. 0.5 billion tons till the year 2040. However, large part of the emissions growth is attributed to developing countries, which are not involved within Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD). Developing countries have often no alternative to burning fossil fuels to satisfy high energy demands².

According to EIA the emissions, generated by industry in developing countries, will increase by about 51 % between the years 2012 and 2040. This trend can be compared with the OECD member states, which assumed emissions growth only 8 % within the same time interval. At present time global energy consumption is covered by fossil fuels from 84 %. In the case the increase in usage of renewable sources and also nuclear power will meet the predictions, the share of fossil fuels should decrease to approximately 78 %. Contribution of the individual fuels would therefore change proportionally. For instance the share of black coal and lignite in the energetic mix should decrease from 28 % (2012) to 22 % in the year 2040. During the same time period decrease in application of liquid fuels is expected in the range from 33 % to 30 %. Meanwhile the use of natural gas should increase by 3 %, which means the final percentage will be 26 %².

Based on these scenarios, fossil fuels will be still important for energy production and therefore CO₂ emissions will still represent the environmental risk for the next few decades. There is an ambition to develop such technologies, which would be able to decrease CO₂ emissions at industrial scale and will

be economically acceptable. Adsorption of carbon dioxide on solid materials is considered as one of the possible solutions. However, it is necessary to find a low-cost sorbent having high selectivity for CO₂ under specific conditions and being stable and reusable. Flue gases exiting the combustion chamber reach temperatures in the range of 400 – 600 °C. It is desirable to capture CO₂ at these temperatures to make the process more feasible and advantageous. Cooling down the flue gases before CO₂ sorption is not energetically preferable. A wide range of adsorbents are generally capable to separate CO₂, e.g. activated carbon, zeolites, CaO- or MgO-based sorbents, silica gel, various hydrotalcite-like compounds etc. Based on the prediction that the significant part of energy production in two to three decades will be still covered by fossil fuels (mainly by coal), the possibility to use the wastes, generated by the power industry, is considered. The suitable waste should be primarily fly ash, which is stable at high temperatures and contains inert aluminosilicates³⁻⁵.

Nowadays, the most used technology for energy production is combustion of coal in pulverized form. Pulverized coal burners often incinerate medium to high quality bituminous coal. This technology has been in use for almost one century and therefore is well proven and optimized. However, in the last several years new coal burning technology has arisen: circulating fluidized-bed (CFB). Before combustion in the fluidized-bed reactors the coal must be ground to relatively large grain size 3 – 6 mm. Thus installation of the CFB combustors brings savings in the cost of time, energy and equipment compared to the conventional pulverized combustion (PC). The main difference between these two systems is that the CFB technology prolong the residence time of hot solid unburnt substances in a boiler due to recirculation of the particles in the system. This effect leads to better conversion of carbon and homogenous heat flow through the whole boiler and also in the recirculation system. Two advantages result from this. At first the ability of the system to combust wider range of fuels is enhanced and secondarily better tolerance to changes in the fuel quality during the incineration process is ensured⁶.

Indeed, both of these combustion technologies produce solid wastes. The solid waste, which utilisation is discussed within this study, is called fly ash (FA). FA is composed mostly of inorganic non-combustible compounds from coal and is captured from flue gas by electrostatic precipitators or baghouse filters. FA has a form of heterogeneous powder whose particles have spherical shape with diameter in the range from micro to millimetres. In some cases the particles can have high reactivity. The quality and physicochemical properties of fly ash are based on the quality of incineration and combustion technology. Fly ash coming from fluidized combustion contains a part of unreacted CaO. Calcium oxide is used for flue gas desulphurization (FGD) and in fluidized technology SO_x is captured directly in the combustion chamber. On the contrary, pulverized combustion uses FGD behind the combustion chamber, respectively behind the capture of solid particles and therefore fly ash from this type of process does not contain free CaO⁷⁻¹³.

Fly ash is usually disposed as waste, but recently it is more frequently used in various industrial sectors, which proportionally decreases its environmental impact. About 20 % of fly ashes is used in the building industry for concrete production, where is applied as low-cost binder. In addition to cement replacement for concrete production, fly ash has been used in the processes of water treatment or for zeolite synthesis. Portland cements and polymers syntheses or as a backfill after mining are examples of another FA utilization. In spite of its application in various sectors FA production is much higher than commercial demand. This negative fact leads to the problem that there is still large amount of fly ash, which has to be deposited as waste to lagoons, ponds or landfills. Due to declared tightening of requirements for landfilling reduction of possible areas for the future FA storage should be expected. Due to the above mentioned limitations it is necessary to develop new technologies for fly ash recycling⁹⁻¹¹. One of the possibilities is its application for carbon dioxide separation from flue gas. Adsorption of carbon dioxide occurs at the surface of ash particles, where strong interaction between CO₂ molecules and substances in fly ash takes place. For this purpose, large specific surface of the sorbent is required. When CO₂ reacts with CaO present in fly ash CaCO₃ is formed and carbon dioxide is captured permanently. In this case CO₂ cannot be released to the air without dramatically changed conditions (pH, temperature). The important advantage is in lowering the CaO content in fly ash, which negatively affects properties of cement. Other applications of fly ash, which development is in progress, are in ceramic industry, catalysis, metal ions removal or hydrotalcite-like compounds synthesis^{7, 12-19}.

It is commonly assumed that the use of fly ashes in various industry sectors would increase in future. Moreover, growth of potential synergies in industry is expected. On the other hand, almost all of the above mentioned technologies are actually in the early stages of development. Commercialization of these methods therefore requires to be supported by research activities²⁰.

The paper provides partial outcomes, obtained due to the presently realized international project addressing the use of fly ashes, separated by ESPs of power plants and heating plants, for reduction of carbon dioxide emissions. The consortium of participants includes research organizations from Greece, Czech Republic, Germany and Poland. The sample base is continuously collected across the listed countries. In the later stage of this project the sample base will include more than 100 of different samples. For the purposes of this study three representative fly ashes were selected from the group of 20 materials, supplied by the facilities located in the Czech Republic. The main aim of this study was to find cost-effective sorbent for CO₂ capture and to verify its sorption properties.

Experimental part

Materials and their identification

Fundamental data about the selected samples are specified in Table 1. The samples K31 and K32 came from the same technology but were generated at different thermodynamic conditions. K31 combustor is designed with higher nominal heat output (120 MW_t) and steam production (150 t·h⁻¹) at 9.6 MPa and 540 °C) than K32. It has nominal heat output 100 MW_t and steam production 125 t·h⁻¹ at 9.6 MPa and 535 °C. The sample B6 comes from a combustor, which has been in the testing regime since 2017. The unit has nominal heat output 1,286 MW_t and steam production 1,684 t·h⁻¹ at 28 MPa and 600 °C.

Table 1: Basic information about the samples

Sample identification	Technology of combustor	Type of combusted coal	Specification of facility
K31	Fluidised bed combustor K31, commissioned in 1996	Lignite, black coal, biomass	Alpiq Generation (CZ) s.r.o.; Zlín city heating plant
K32	Fluidised bed combustor K32, commissioned in 2002	Lignite, black coal, biomass	Alpiq Generation (CZ) s.r.o.; Zlín city heating plant
B6	Supercritical pulverized coal combustor B6, in trial regime	Lignite	ČEZ, a. s.; Ledvice power plant

Testing methods

Wide range of instrumental methods, to which the sample base is subjected, can be divided into three categories. The first of them includes analyses, applied in order to provide basic characterisation of the materials. The specific methods within this category are described in hereinafter paragraphs.

Material characterization

The elemental composition of samples was measured using the XRF analyser ARL 9400 XP+ (producer Thermo Fisher Scientific, United States) with evaluation software UniQuant 4. Evaluation of BET surface and pore size distribution was realized using the automatic analyser Coulter SA 3100 (producer Beckman Coulter, Inc., United States). This measurement is done by reversible adsorption of N₂ at 77 K and then evaluated mathematically using BET adsorption theory.

Thermogravimetry was used to detect if the samples undergo thermal decomposition and therefore they can be potentially used for high temperature sorption. The tests were provided under nitrogen atmosphere using the automated analyser TGA-2000 (producer Navas Instruments, United States). Tests performed via the TG analyser consisted of the following three consecutive steps. The procedure

started with drying the samples up to 105 °C with heating rate of 12 °C·min⁻¹. The second step was calcination, realized by heating up to 400 °C with temperature ramp of 5 °C·min⁻¹. The purpose of this step was to determine whether the material releases crystal water, water inserted into the lattice structure, or any adsorbed gases, respectively. The third step was high temperature calcination, continuing to the temperature of 900 °C and using the same heating rate as applied for the second step.

Adsorption apparatus and experiments

Evaluation of sorption properties at low temperatures was provided by static adsorption method. Static adsorption was carried out in a desiccator (without any adsorbent at the bottom) connected with Tedlar gas sampling bag filled with pure CO₂. 10 g of each sample was weighed into a porcelain crucible and placed to the desiccator. Then the desiccator was heated up in a climate chamber to 200 °C under vacuum. After this preparatory phase the temperature was set down to the desired level, the gas sampling bag with CO₂ was connected with the desiccator and a valve was open to fill the whole desiccator with the gas. All tested samples were in contact with CO₂ until the constant weight was reached. The crucibles were weighed each three days. After each weighing the whole system was evacuated and subsequently filled with pure CO₂ before placing back to the climate chamber. Three independent experiments were performed at different temperatures. The chosen temperatures were 30, 40 and 50 °C.

Sorption capacities at high temperatures were determined using self-constructed fluidized-bed and fixed-bed apparatuses in ten cycles of sorption/desorption. These apparatuses were developed for the purposes of evaluation of sorption properties of various substrates and their comparison. The results of the high temperature experiments provided with limestones were published within the years 2015 – 17²¹⁻²³. Schematic drawing of the fluidized bed apparatus is shown in Figure 1.

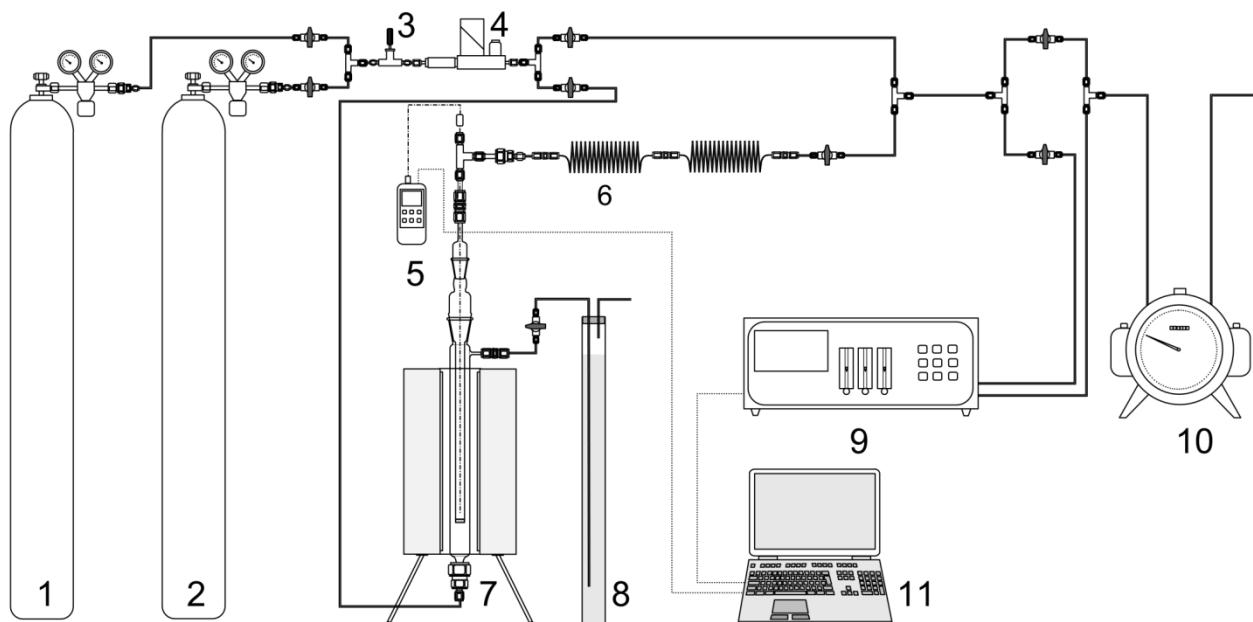


Figure 1: Sorption apparatus with fluidized bed reactor (1, 2 – pressure cylinders with inert gas and mixture simulating desulfurized flue gas, 3 – needle valve, 4 – thermal mass flow meter/controller Bronkhorst EL-FLOW Prestige, 5 – thermometer Greisinger GMH 3250 with Ni-NiCr thermocouple, 6 – spiral air coolers, 7 – quartz reactor in tubular furnace, 8 – glycerol-filled manostat, 9 – IR spectrometer Siemens Ultramat 23, 10 – drum gas meter, 11 – PC for data collection)

The principle of measurement on the fixed bed and fluidized bed apparatus was, however, very similar and therefore allowed mutual comparison of obtained results. Thus the experimental procedure is

described only once. About 30 g of a sample was weighted to a reactor and the gas flowrate was set at 1 dm³·min⁻¹. First step was thermal decomposition of the sample (known as calcination). Calcination was carried out under nitrogen atmosphere up to 900 °C. When the desired temperature was reached, the measurement continued under isothermal conditions until zero content of CO₂ was detected by the IR analyser at the reactor output. Calcination phase was followed by cooling down under N₂ until reaching carbonation temperature 650 °C. Then the gas flow was switched from nitrogen to model gas mixture and carbonation started at isothermal conditions. Two model gas mixtures were used in order to simulate desulfurized flue gas from standard coal fired power plant. The two different mixtures were applied, which composition was as follows: 14 mol. % CO₂ in N₂ or alternatively 12 mol. % CO₂ + 7 mol. % O₂ in N₂. Carbonation was carried out until establishing chemical equilibrium when the inlet and outlet CO₂ concentrations became identical.

Finally, the furnace was switched off and the reactor cooled down to the ambient temperature spontaneously. Then the system was ready for the next cycle, beginning with a new calcination step.

Correct evaluation of all experiments requests, among other things, recording of the time delay between switching on the gas input and displaying the corresponding response by the IR analyser. This delay that can be so called "dead volume" distorts the results because it represents unreal contribution to the sorption capacity. Measurements of blank were carried out at laboratory temperature and using the sample, which was previously completely saturated by CO₂. Then the apparatus was purged with nitrogen until zero CO₂ concentration was displayed. After that N₂ was replaced by the corresponding model gas mixture and the response of the IR analyser was recorded continuously until reaching the same CO₂ concentration at the apparatus inlet and outlet. The value of this apparent sorption capacity was deducted from the all values of capacities, measured within the same series.

Results and discussion

XRF analysis

No suitable calibration standard is available to fit completely the elemental composition of fly ashes. Therefore, the measured values must be understood as semi-quantitative only. Due to commonly known limitations of the XRF method some elements, including carbon and oxygen, cannot be detected. The analytical data are thus normalized to 100 % of the sample weight and expressed as elements. Table 2 contains only selected elements, which are the most significant and considered important for potential utilization of the material.

Table 2: Data from XRF analysis

Element	Content in the sample (% wt.)		
	K31	K32	B6
Na	0.993	0.717	0.285
Mg	2.130	1.380	0.601
Al	18.250	15.380	33.040
Si	17.420	14.490	46.470
P _x	0.205	0.123	0.196
S _x	6.000	8.930	0.268
Cl	0.046	0.185	<50 mg.kg ⁻¹
K	0.854	0.733	1.600
Ca	41.890	47.640	2.380
Ti	1.700	1.410	5.430
V	0.116	0.061	0.121
Mn	0.170	0.117	0.061
Fe	9.580	8.660	8.800
Sr	0.169	0.044	0.156
Ba	0.238	0.102	0.140

Based on these data it can be clearly said that there are two big differences between fly ashes from fluidization technology (K31 and K32) and pulverized combustion (B6). For fly ash B6 Al and Si are dominating elements, while K31 and K32 contain elevated concentrations of Ca. Due to the application of dry limestone FGD method meaningful part of Ca is present in the form of CaSO₄. Below described TGA measurements, however, verified that relatively significant part of Ca is still remaining in reactive form of CaCO₃. Thus, it can be utilized for CO₂ capture. The sample B6 does not contain enough thermolabile carbonates and therefore is not favourable for high temperature CO₂ sorption. For this reason B6 was used only for low temperature static adsorption testing.

BET surface and pore size distribution

The sample from pulverized coal burner B6 exhibited very low specific surface as it can be seen in Figure 2. Thus, no measurable capacity for physical adsorption could be expected. Moreover it contained no significant concentrations of thermolabile carbonates that could make it useable for high temperature chemisorption as stated above. Taking into account these facts, the sample B6 was subjected to several chemical treatments in order to enhance its porosity. Summary of the modifications applied to the sample B6 is presented in Table 3.

Table 3: Summarization of chemical modifications of the fly ash B6

Sample identification	Method of sample treatment
B6	Fly ash B6 in its raw form (without any treatment)
B6 KS	B6 boiled in H ₂ SO ₄ (40 % solution), then washed in distilled water and dried at 200 °C
B6 NaOH	B6 boiled in NaOH (40 % solution), then washed in distilled water and dried at 200 °C
B6 P	B6 calcined at 850 °C under nitrogen and then activated by steam at 350 °C
B6 SL	B6 calcined at 1,000 °C under air, then shock-chilled by dry ice
B6 V	B6 calcined at 1,000 °C under air, then shock-chilled by tap water and dried at 200 °C

BET surface as well as pore size distribution were determined for all of the modified forms of B6 and for the fly ashes K31 and K32. The obtained data are listed in Figure 2 and Figure 3.

From the first chart it can be seen that K31 shows the highest BET surface in comparison with others unmodified fly ashes. Boiling in NaOH increased the specific surface of B6 markedly. Other treatment procedures did not lead to useful increase in BET surface. On the contrary, some of them can even reduce it. Based on these measurements the samples B6 SL and B6 V were not tested for CO₂ sorption.

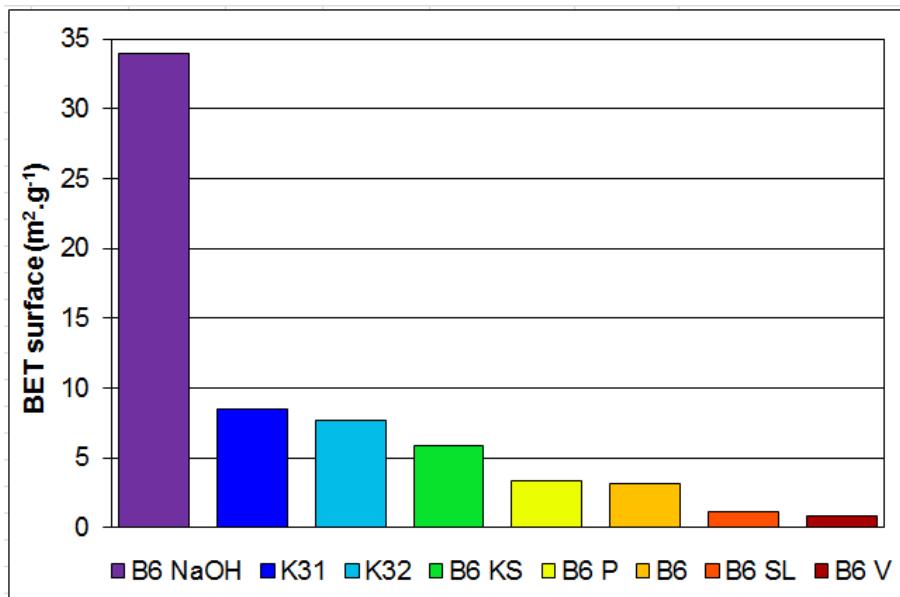


Figure 2: Comparison of BET surfaces of the overall sample base

The largest pore volumes were formed by the pores with the diameters in the range between 20 – 80 nm and over 80 nm. Fly ash B6, modified by NaOH exhibited the highest total pore volume almost in every pore diameter range. Based on these data the sample B6 was tested by static adsorption method, proposed for physical sorption of CO₂.

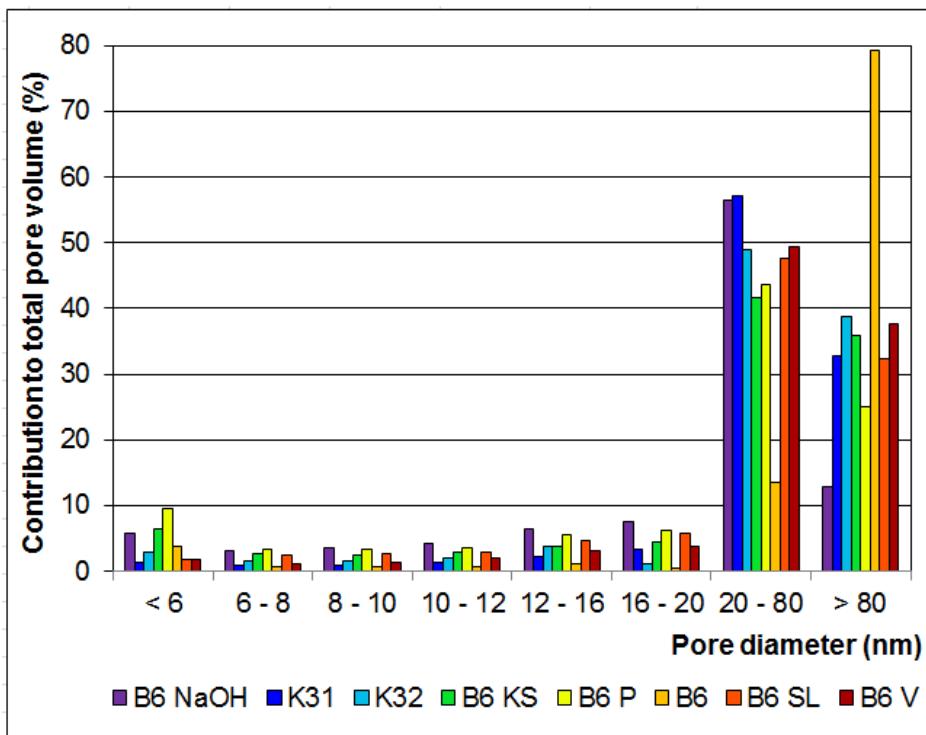


Figure 3: Comparison of pore size distribution of the modified and raw samples

TG analysis

This type of analysis was chosen only as additional or supporting method in order to obtain information if the samples can undergo thermal decomposition and so they can be used in high temperature process. The temperature range, within which the measurements were performed, started at laboratory temperature and finished at 900 °C. Results from this analysis are shown in Figure 4. All

values in the chart are expressed for dry sample. As one can see in the graph, a curve for B6 shows only minor downward trend in comparison with K31 and K32. It is obvious that B6 achieves weight change lower by order of magnitude than the two samples containing unreacted CaCO₃. However, the whole sample base exhibits a similar pattern in the range between 450 – 600 °C, where the weight loss is clearly visible. This temperature is too low to correspond with decomposition of carbonates. For that reason, verification of applicability of reversible sorption within the discussed temperature range is planned for near future.

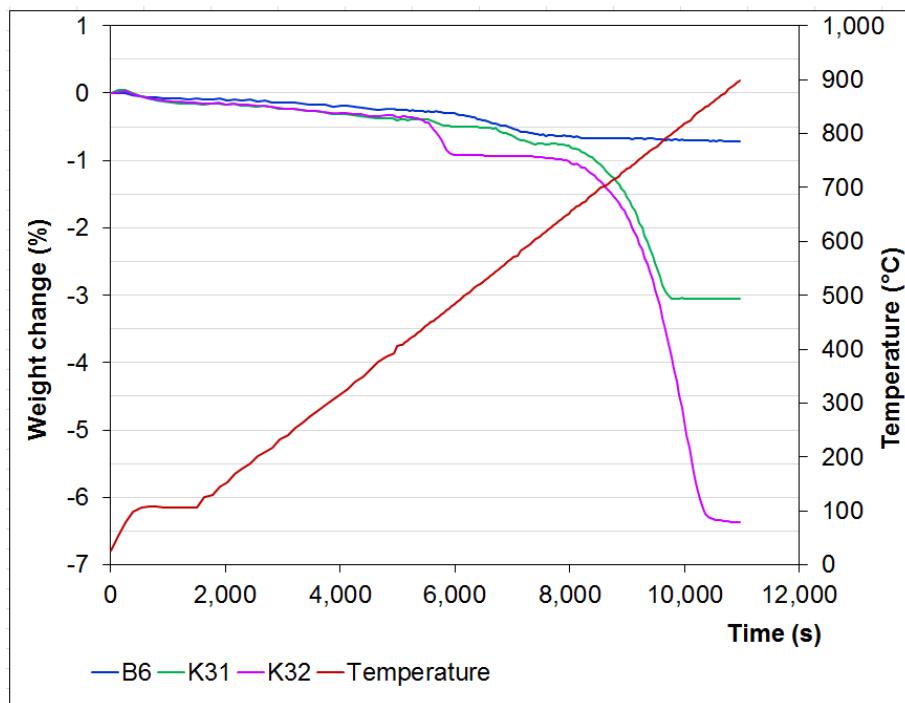


Figure 4: Recorded TGA curves (relative weight changes)

Static adsorption method

To evaluate the equilibrium adsorption capacities static adsorption method was chosen. The principle of this method is not complicated. The sample is placed into a suitable vessel and then exposed to CO₂ at isothermal conditions and atmospheric pressure. The term "static method" refers to a fact that CO₂ does not flow through the system but it is filled in a gas sampling bag connected with the vessel via a hose. The aim was to test physical sorption of CO₂. Two modified samples (B6 V, B6 SL) from the sample base were not tested because they achieved even significantly lower surface area than unmodified sample B6. The evaluated data are summarized in graphic form in Figure 5. The highest sorption capacity was reached by the sample B6 boiled in NaOH. Explanation of this effect is following. Hydroxide reacted with SiO₂, representing dominating substance in the ash particles. Removal of Si from the crystalline structure causes increase in pore volume as well as specific surface. B6 had the highest BET surface and therefore it was expected that the sample would provide high physical sorption capacity. The graph shows sorption capacities for temperature 30 °C because at this temperature the samples provided the highest values for CO₂ capture. Except the sample B6 NaOH, all the others do not give satisfactory sorption capacities for potential industrial application.

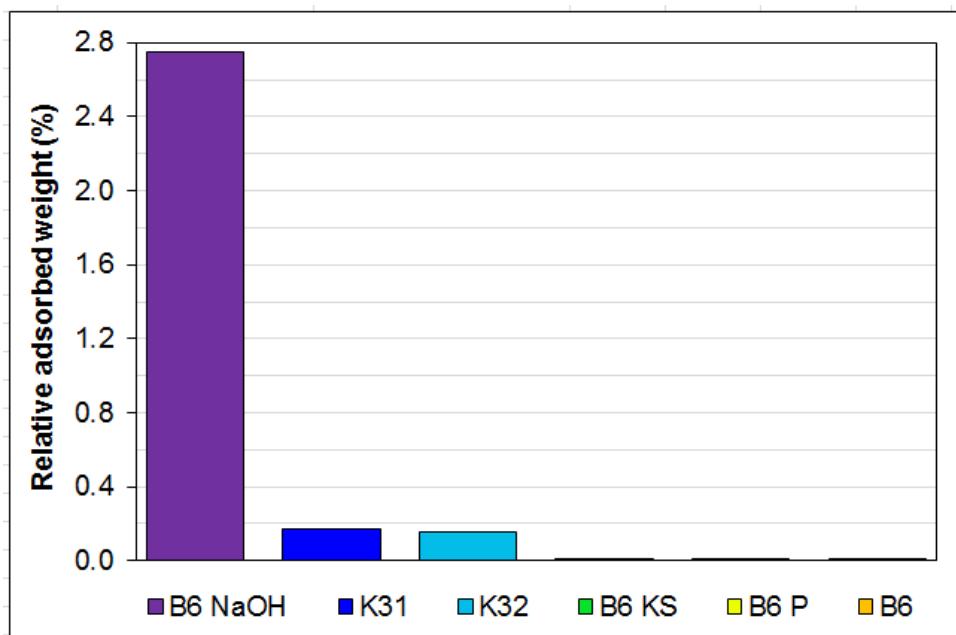


Figure 5: Sorption capacities for the whole sample base at 30 °C

High temperature tests in flow-through apparatus

The results presented above pointed out that only physical sorption of CO₂ does not provide sufficiently high sorption capacities to be applied in any industrial sector. Accordingly to this, the experiments at high temperatures were performed to test both physical and chemical sorption. However, these conditions are only applicable on the fly ash containing elevated concentrations of unreacted CaCO₃, undergoing decomposition to CaO at high temperature. If this happens, the material is suitable for the similar reversible capture process as described for natural limestones in previously published studies^{21, 22}.

For these experiments only two samples from the sample base were chosen (K31 and K32). They were tested in a fixed-bed apparatus and a fluidized-bed apparatus. One full set of cyclical measurements consisted of ten cycles of calcination/carbonation. Before starting the cyclical measurement, 30 g of the given sample was weighed and placed into the reactor. The reactor was kept closed during the whole one experiment. Achieved capacities from the experiments are shown in Figure 6 and Figure 7. These graphs demonstrate that two different reactors provide various physical conditions which have an impact on decline of the sorption properties. The corresponding behaviour was already observed during the same experiments with natural limestones²³. The effect, which is known as sintering, can be explained by SEM photos of the surface of materials exposed to a certain number of cycles. Sintering is a process where particles react together and create solid pieces which clogged pores. Furthermore, available literary sources report that fast heating has a negative impact on sintering and blockage of the pores, which affects sorption kinetics and capacity for CO₂ capture. This issue will appear more in the fluidized-bed reactor, where heat exchange and temperature raise during cycles is more intensive.

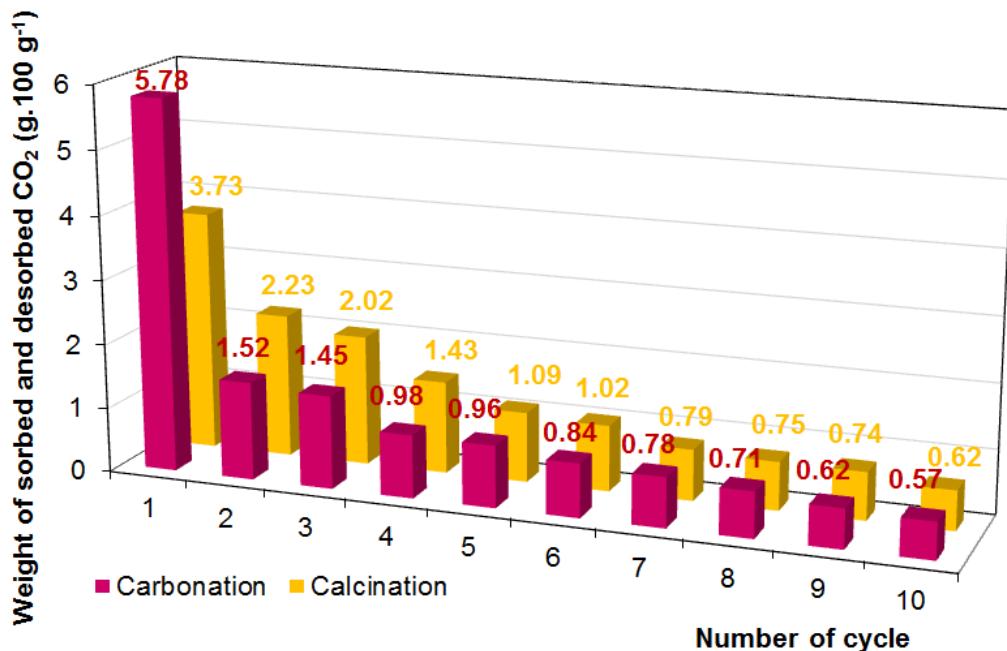


Figure 6: Evolution of sorption capacities at 650 °C, measured for the sample K32 using fluidized-bed apparatus

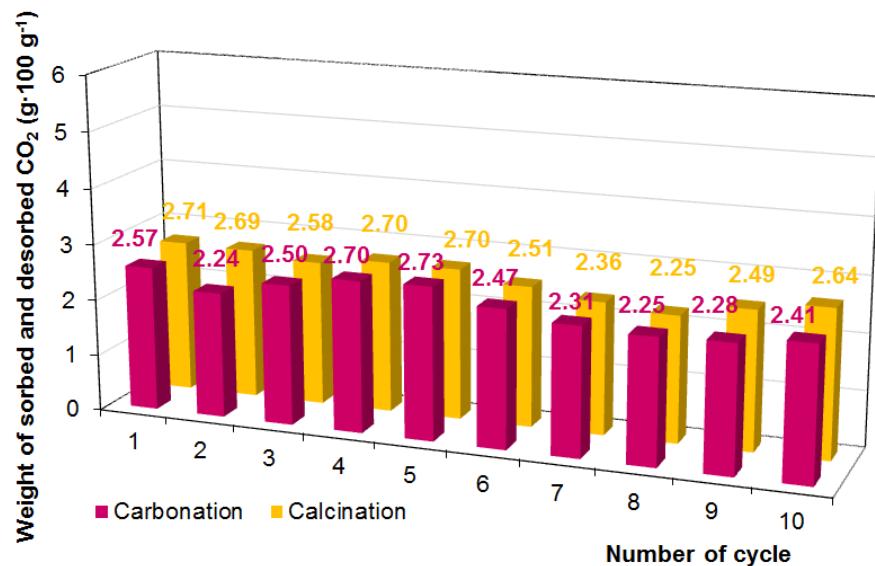


Figure 7: Evolution of sorption capacities at 650 °C, measured for the sample K31 using fluidized-bed apparatus

Conclusion

The sample base consisted of three samples from fluidized and pulverized technology of coal/lignite combustion. The sample B6, which was taken from the ESP of pulverized coal burner contained low amount of thermolabile carbonates. This indicated negligible capacities available for high temperature CO₂ chemisorption. For that reason, the B6 sample was subjected to some chemical modifications, which aim was increasing its sorption properties. Outcomes of testing under static sorption conditions show that only contribution of physical adsorption is not capable to meet requirements of industrial application. Treatment with boiling NaOH solution seems to be the only approach that theoretically leads to industrially promising capacities. For instance, the sample B6 treated with NaOH reached at 30 °C the capacity almost 2.8 wt. %. The samples K31 and K32, collected from the fluidized bed combustor, contained elevated amounts of unreacted CaCO₃ or CaO, respectively, which allows preferentially

chemical sorption at high temperatures. High temperature testing of fly ashes K31 and K32 offered good capacities for CO₂ capture, corresponding with standard conditions of the carbonate looping process. Based on the results presented in this study, fly ashes from fluidized incineration technology (equipped with the dry limestone FGD) are more appropriate than fly ashes from pulverized coal burners. The main reason is in the sufficient content of unreacted carbonates that allow capturing significantly higher amount of CO₂.

Acknowledgment

This project has received funding from the Research Fund for Coal and Steel under grant agreement No 754060 and the acronym COALBYPRO.

References

1. Stocker T. F., Qin D., Plattner G. K., Tignor M., Allen S. K., Boschung J., Nauels A., Xia Y., Bex V., Midgley P. M. (Eds.): *IPCC*, <https://www.ipcc.ch>, New York 2013, accessed December 11, 2017.
2. <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>, accessed June 28, 2017).
3. Cormos A. M., Cormos C. C.: *Chemical Engineering Research and Design* 123, 230 (2017).
4. Wang X. P., Yu J. J., Cheng J., Hao Z. P., Xu, Z. P.: *Environ. Sci. Technol.* 42, 614 (2008).
5. Shafeeyan M. S., Daud W. M. A. W., Houshmand A., Shamiri A.: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89, 143 (2010).
6. Patel A., Basu P., Acharya B.: *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 667 (2017).
7. Utt J., Giglio R.: In: Luckos A., den Hoed P. (Eds.): *Proceedings of IFSA 2011*, Johannesburg 2011.
8. Rafieizonooz M., Mirza J., Salim M. R., Hussin M. W., Khankhaje E.: *Construction and Building Materials* 116, 15 (2016).
9. Aboustait M., Kim T., Ley M. T., Davis J. M.: *Construction and Building Materials* 106, 1 (2016).
10. <http://odpady-online.cz>, accessed December 16, 2017.
11. Cho H., Oh D., Kim K.: *Journal of Hazardous Materials* 127, 185 (2005).
12. Vamvuka D., Kaniadakis G., Pentari D., Alevizos G., Papapolikarpou Z.: *Renewable Energy* 112, 74 (2017).
13. Strigáč J., Števulová N., Mikušinec J., Sobolev K.: *Construction and Building Materials* 159, 351 (2018).
14. Erol M., Kücükbayrak S., Ersoy-Mericboyu A.: *Fuel* 87, 1334 (2008).
15. Wang C. F., Li J. S., Wang L. J., Sun X. Y.: *Journal of Hazardous Materials* 155, 58 (2008).
16. Jain D., Khatri C., Rani A.: *Fuel Process. Technol.* 91, 1015 (2010).
17. Panday K. K., Prasad G., Singh V. N.: *Water Res.* 19, 869 (1985).
18. Hollman G. G., Steenbruggen G., Janssen-Jurkovičová M.: *Fuel* 78, 1225 (1999).
19. Volli V., Purkait M. K.: *Clean Techn. Environ. Policy* 18, 529 (2016).
20. Muriithi G. N., Petrik L. F., Gitari W. M., Doucet F. J.: *Powder Technol.* 321, 299 (2013).
21. Ciahotný K., Staf M., Hlinčík T., Vrbová V., Jílková L., Randáková S.: *Paliva* 7, 84 (2015).
22. Staf M., Ciahotný K., Hlinčík T.: *Acta Montanistica Slovaca* 22, 161 (2017).
23. Staf M., Ciahotný K.: *Waste Forum* 2, 90 (2017).

Úletový popel jako nový sorbent pro snižování emisí CO₂

Barbora MIKLOVÁ, Marek STAF

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: miklovab@vscht.cz

Souhrn

Studie se zaměřuje na snižování antropogenních emisí oxidu uhličitého do atmosféry, vznikajících převážně v důsledku spalování fosilních paliv. Odstraňování CO₂ post-combustion procesem, realizovaným prostřednictvím adsorpce na vhodném tuhém materiálu může být považováno za perspektivní cestu v porovnání s absorpcními procesy, které jsou používané v současné době. Široké spektrum matriálů přírodního i syntetického původu je ve světě testováno za tímto účelem. Ve zde prezentovaném výzkumu byly jako experimentální materiál pro záchyt CO₂ vybrány úletové popílky zachycované elektrostatickými odlučovači elektráren a tepláren. Vzhledem k tomu, že zkoumané popílky jsou obvykle deponovány jako odpad, nevyžaduje potenciální využití těchto úletových popílků, ale stejně tak i vhodně zvolených ložových popelů, v podstatě žádné pořizovací náklady. Testované materiály byly charakterizovány různými metodami, jmenovitě: XRF, stanovení BET povrchu, distribuce velikosti pórů a TG analýza. Sorpční vlastnosti byly stanovovány na dvou diametrálně odlišných teplotních úrovních. K měření byla využívána dvojice průtočných vysokoteplotních aparatur a pro nízké teploty též metoda statické sorpce. Cílem studie bylo za různých teplotních podmínek ověřit rovnovážné kapacity, a to sumárně v rámci fyzikální sorpce i chemisorpce. Za vysokých teplot byly sorpční kapacity měřeny paralelně v pevném loži a ve stacionární fluidní vrstvě. V závislosti na získaných výsledcích lze konstatovat, že jen fyzikální sorpce není dostatečná pro záchyt CO₂ a mechanismus chemické sorpce je pro tento proces mnohem důležitější. Nejvyšší sorpční kapacita (5,78 g·100 g⁻¹), které bylo dosaženo při vysokoteplotní sorpci, dokumentuje, že tento odpadní materiál je schopen konkurovat jiným materiálům, např. syntetickým sorbentům.

Klíčová slova: úletový popel, charakterizace povrchu, záchyt CO₂, vysokoteplotní sorpce

Problematic quality requirements for secondary fuels from pyrolysis technologies

Juraj MUSIL^{a,b}, Emília HRONCOVÁ^a, Juraj LADOMERSKÝ^a, Anna BOHERS^a

^a Department of Environmental Management, Faculty of Natural Sciences, Matej Bel University in Banská Bystrica, Tajovského 55, 974 01 Banská Bystrica, Slovakia, e-mail: musiljuraj@gmail.com, emilia.hroncova@umb.sk, juraj.ladomersky@umb.sk, anna.bohers@umb.sk

^b INECO, s.r.o., Mladých budovateľov 2, 974 11 Banská Bystrica, Slovakia

Abstract

From 2015 onwards, the parameters of the end-of-waste status for waste-derived fuels are defined in the Slovak environmental legislation. These parameters were adopted with regard to the increasing number of pyrolysis and gasification technologies producing liquid and gaseous energy carriers from different types of waste. The aim of this article is to provide an overview of the extent of these end-of-waste parameters for gaseous and liquid fuels produced from waste as well as the levels of threshold values defined for each of these parameters. The review also includes the identification of parameters which do not have threshold values established. The main part of the article is focused on the comparison of the values of these parameters available from the existing different pyrolysis facilities (only for liquid secondary fuels) as well as values of these parameters for both – liquid and gaseous fuels from upcoming pyrolysis facilities, (currently under development), with the threshold values established in the first part of the article. In the final section, problem parameters are identified (those, whose actual values most often exceed the threshold values defined in the first part of the article). Finally, summary of all parameters, for which the current legislative definition needs to be critically adjusted, is given.

Keywords: pyrolysis, gasification, technologies, waste

Introduction

Pyrolysis of various wastes is a technology that generates three outputs: pyrolysis gas, pyrolysis oil and pyrolysis coke. From among them, pyrolysis oil is of particular interest and it could be used as a fuel¹. Pyrolysis oils are completely different from petroleum fuels and other bio-fuels available on the market^{2,3}. Especially pyrolytic oil from the biomass contains too high levels of oxygen with its tendency to polymerize when exposed to air⁴. As well, there is a great interest in producing liquid fuels by the pyrolysis process of waste in Slovakia. However, several problems are connected with it which are also being studied in other countries⁵. It is also important to note that pyrolysis gas is not a trouble-free fuel.

Existing and prepared pyrolysis facilities in relation to defined requirements for secondary fuels

Within the Slovak Republic projects considering the use of so-called alternative thermal methods and facilities (including the pyrolysis technologies discussed in this article) began to appear about 10 years ago where interest in these technologies has increased significantly since then. Historically, with validity for the whole territory of the Slovak Republic, out of a total of 32 such projects which have received a favorable Final Opinion from the EIA process, only 7 of them were authorized to operate (trial operation – with a time threshold or permanent operation – without a time threshold).

Taking into account the requirements laid down under the Decree of the Ministry of Environment of the Slovak Republic No. 228/2014 Coll., the operators of these existing devices have two possible modes of operation:

Patronem tohoto čísla je Ústav environmentálního a chemického inženýrství Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice

- the facility produces fuel from the waste that demonstrably achieves end-of-waste parameters. The use of such fuels in subsequent combustion plants is subject to the same environmental requirements as for the use of standard fuel (in particular with regard to the extent of the established emission limits applied to such an incinerator, with certain limitations in relation to their nominal heat input),
- the facility produces "fuel" that does not reach the end-of-waste parameters. Such an output "product" remains waste and its subsequent use in combustion plants is subject to the same requirements as to waste incinerators.

The exception to this rule is the use of a gaseous phase for the heating of own reactors for practically all currently authorized pyrolysis plants as they were put into operation before that the quality requirements for secondary fuel have entered into force in accordance with the Decree No. 228/2014 Coll. Each of them has a valid, licensed approval for the operation of the source of air pollution for combustion of the gas phase, where a combination of emission limits for combustion is established. This combination of emission limits relates to the combustion of "standard" fuel (mostly for NO_x and CO) and to the waste incineration (residual pollutants including heavy metals, PCDD_s) without imposing an obligation to demonstrate the quality of the gaseous phase as a secondary fuel. The professional community currently express the opinion that until such time, when the local authorities concerned (as state administration authorities in the field of air protection) will not change the approval given on their own initiative, these operations do not include the obligation to prove the end-of-waste status of the gas phase (used to heat the plant itself).

Therefore, no existing and operating pyrolysis facility has so far demonstrated in practice the fulfillment of the threshold values for the quality of gaseous secondary fuel produced from the waste.

A slightly different situation applies to newly developed technologies based on alternative thermal methods which are required to demonstrate the compliance of the threshold values of particular parameters of liquid and gaseous components with the requirements of the cited Decree. Moreover, at present, before that the devices in question are released and put into service, it is required to demonstrate this compliance as much as possible already at the EIA stage. Demonstration of compliance with these requirements at the EIA stage is required on a suitable reference facility if this exists and it is in the proposer's possibilities.

Legislative framework of secondary fuels for pyrolysis technologies and its consequences

On November 3, 2015 the amendment to the Decree No. 228/2014 Coll. on fuel quality requirements and keeping operating records on fuels, entered into force in Slovakia. This amendment (No. 367/2015 Coll.) entered into force on January 1st., 2016 (some provisions have been postponed until January 1st., 2017). It also sets out detailed requirements for the end-of-waste status of fuels produced from waste materials.

In accordance with § 2, letter t) of the amended Decree, the concept of "secondary fuel" was introduced into the Slovak environmental legislation. It concerns a fuel produced from waste which meets the requirements of § 6b and 9, Article 11, letter c), which it has reached the end-of-waste status according to the special Decree (Decree No. 79/2015 Coll. on waste) and which is not considered as waste, but as a substance, mixture or product. For the combustion of such secondary fuels, the requirements for combustion facilities apply.

Quality requirements for liquid secondary fuels

To achieve the end-of-waste status of liquid outputs produced by pyrolysis equipment in the Slovak Republic for the purpose of their commercial placement with the energy carriers, they must comply with established legislative requirements, expressed as the threshold values of the pollutant content referred to in the Point 2, Part I, Annex no. 3 of the Decree of the Ministry of Environment of the Slovak Republic No. 228/2014 Coll. (see Table 1).

In the event that any of the pollutant values in the liquid secondary fuel is not in accordance with the requirement in § 6b, Article 6, letter b); Paragraph 6b, Article 8 of the Decree of the Ministry of Environment of the Slovak Republic No. 228/2014 Coll. applies, which states:

„Fuel produced from wastes which does not meet the requirements in accordance with the Article 1 to 6 shall remain waste and shall not be mixed with a suitable secondary fuel. Requirements applicable to waste incineration plants or waste co-incineration plants apply to its incineration“.

Table 1: Requirements for solid secondary fuels or liquid secondary fuels (threshold values)⁶

Pollutant	Threshold values for pollutant content [mg.MJ ⁻¹] ¹⁾	
	Median	80th percentile
Sb	0.5	0.75
As	0.8	1.2
Pb	4	6
Cd	0.05	0.075
Cr	1.4	2.1
Co	0.7	1.05
Ni	1.6	2.4
Hg	0.02	0.03
Polycyclic hydrocarbons (PAHs)	1.5	2.5
Cl	Secondary Fuels except Regenerated Heating Oil	100
S	Liquid Secondary Fuels	Class A < 0.1 wt. %
		Class B ≥ 0.1 % and < 1 w. %
		Class C2) ≥ 1 % and < 3 w. t%

¹⁾ Threshold values are related to the calorific value of the secondary fuel produced

²⁾ The fuel concerned has thresholded use in accordance with § 6, Article 2 of the Decree 228/2014 Coll.

Quality requirements of gaseous secondary fuels

In order to achieve the end-of-waste status of gaseous outputs which are used as a source of heat for the pyrolysis process by pyrolysis operations in the Slovak Republic, they must meet the statutory requirements, expressed as the threshold values of the pollutant content defined in Point 3, Part I, Annex no. 3 of the Decree of the Ministry of Environment of the Slovak Republic No. 228/2014 Coll. (Table 2).

Table 2: Requirements in accordance with the Annex no. 3a, Part I of the Decree No. 228/2014 Coll. for gaseous secondary fuels (threshold values)⁶

Pollutant	Threshold values for pollutant content [mg.m ⁻³] ¹⁾
Particles / Aerosols	Analysis ²⁾
Total sulfur	10
Sulfan (H ₂ S)	5
Carbonyl sulfide (COS)	5
Compounds of chlorine expressed as HCl	1
Compounds of fluorine expressed as HF	1
Hg and its compounds	0,05
Cd + Tl and their compounds	0,05
Other metals and their compounds	Analysis ²⁾
Persistent Organic Compounds (POP's)	Analysis ²⁾

¹⁾ Standard state conditions: temperature 0 °C, pressure 101,3 kPa.

²⁾ If the measurement result is ≤ LOD, state methodology and threshold of determination (LOD); technical standards for analysis of gas purity for heating gases, technical gases, technical standards for air analysis in the working environment or eligible emission measurement methodologies in accordance with § 20, Article 13 of the Air Act (137/2010 Coll.).

In the event that any of the pollutant values in the gaseous secondary fuel is not in accordance with the requirements of § 6b, Article 6, letter b); § 6b Article 8 of the Decree of the Ministry of Environment of the Slovak Republic No. 228/2014 Z.z. Coll. applies, which states:

„Fuel produced from wastes which does not meet the requirements of paragraphs 1 to 6 shall remain waste and shall not be mixed with a suitable secondary fuel. For its incineration requirements applicable to waste incineration plants or co-incineration plants apply“⁷.

Proposed but problematic parameters

The threshold values for maximum permissible concentrations of pollutants in liquid secondary fuels according to the mentioned Decree No. 228/2014 Coll. are, except for sulfur, established as median and 80th percentile. It concerns a formulation which is identical with the formulation of threshold values in Austrian Decree No. 389/2002 on waste incineration.(Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft und des Bundesministers für Wirtschaft, Familie und Jugend über die Verbrennung von Abfällen, AVV StF. BGBI. II Nr. 389/2002), from which the Slovak legislative partly arises⁸. The Slovak standard defines the threshold values for the total of 9 parameters (see Table 1).

The relevant parts of the Decree stipulate that the threshold value of the pollutant content is considered to be met, if no median value and no 80th percentile value from the series of measurements of representative samples from the five consecutive batches continuously evaluated, exceeds the established value⁶.

The formulation is proposed but problematic parameters for the following reasons:

- in the case where the median and the 80th percentile value relates to a set of measurement results of five consecutive batches continuously evaluated, the result is one median value and one 80th percentile value, but the formulation which uses the term median and the 80th percentile is indicated in the plural,
- in case that the median and the 80th percentile values refer to the measurement result of each batch (only in this case it is possible to use the formulation "no median value and 80th percentile"), the result of the measurement of each representative sample shall take the form of a set of results from which it is then possible to derive the median and the 80th percentile for the representative sample. Nevertheless, the mentioned Decree in this case does not specify the number of these files (we note that the specifications of this type are not defined by the relevant standards).

Whilst the end-of-waste status parameters for liquid secondary fuels produced from waste are characterized by fully defined threshold value, three parameters of end-of-waste status for gaseous secondary fuels produced from waste are defined as follows (Table 3).

Table 3: Parameters defining the end-of-waste status for gaseous secondary fuels with explicitly undefined threshold values

Pollutant	Threshold values for the pollutant content [mg.m ⁻³]
Particles / aerosols	Analysis ¹⁾
Other metals and their compounds	Analysis ¹⁾
Persistent organic compounds (POP's)	Analysis ¹⁾

¹⁾ If the result of measurement is ≤ LOD, to state methodology and threshold of determination (LOD); technical standards for analysis of gas purity for heating gases, technical gases, technical standards for air analysis in the working environment or eligible emission measurement methodologies in accordance with § 20, Article 13 of the Air Act (137/2010 Coll).

From the above-mentioned formulation it is not clear whether the LOD (as defined in note²⁾ below the table) should be considered as the threshold value. In the case of the parameter "Other metals and their compounds" it is not even explicitly clear, to what extent this parameter should be determined (i.e. which concrete metals and their compounds) as well as whether it concerns a group form of determination (and if so, in which groups).

The main objective of this contribution is to identify the most problematic end-of-waste status parameters for gaseous and liquid fuels produced by pyrolysis technologies in the Slovak Republic. Moreover, the unresolved environmental problems of the operation of pyrolysis plants are analyzed – the obligation to prove the end-of-waste status for the gaseous and liquid secondary fuels produced.

Materials and methods

Historically, there were seven pyrolysis plants in operation in Slovakia. For various reasons, only four pyrolysis installations are currently operating (Tab. 4) and two new facilities are prepared to which the requirements of the new Fuel Decree will apply. Different samples of pyrolysis oil were taken on selected operating facilities and pyrolysis oil samples and pyrolysis gas samples were taken on newly prepared facility.

Table 4: Currently operated pyrolysis technology⁵

Operator	Year of achievement of the operational phase	Type of operation	Technology Process type	Country of origin	Input waste Capacity
Dron Industries, Ltd. (Dron Sklady, Ltd.)	2009	permanent	DSSC/SCA pyrolysis (thermal decomposition without catalyst)	Slovakia (Slovak University of Technology)	tires, waste rubber 15 000 t/r
RDB, Ltd.	2011	permanent	PCP700/EUREX EKO pyrolysis (catalytic depolymerization)	Hungary / Poland / Slovakia (PINTÉR & TOKARZ T- TECHNOLOGY/PCP Invest)	waste plastics (PE, PP, mixed plastics) 13 500 t/r
PWR, Inc. (MILENIUN TRADING, Inc.)	2012	permanent	PCP700 pyrolysis (catalytic depolymerization)	Hungary / Poland / Slovakia (PINTÉR & TOKARZ T- TECHNOLOGY/PCP Invest)	waste plastics (PE, PP) 17 280 t/r
PCP Invest, Ltd.	2013	permanent	PCP700/PCP1000 AMPLE /EUREX EKO pyrolysis (catalytic depolymerization)	Hungary / Poland / Slovakia (PINTÉR & TOKARZ T- TECHNOLOGY/PCP Invest)	waste plastics (PE, PP, mixed plastics) 8 400 t/r

Upcoming new pyrolysis technology:

- **Leitner Technologies, Ltd.**

Company based in Nové Mesto nad Váhom which develops a depolymerization plant for plastics on a pyrolysis principle, without the use of a catalyst. It relates a two-stage thermal degradation without the use of a catalyst, while the first stage is operated at temperatures up to 300 °C and the second stage is in the range of 300 – 420 °C⁹.

- **WP Tech, Ltd.**

Since 2015, company operates in the municipality of Iža pri Komárne a research and testing facility for the pyrolysis of various types of waste with the WP type labeling. It relates a two-stage catalytic depolymerization process, with a first reactor stage operating in the temperature range of 200 – 300 °C and serving to remove volatile, especially halogenated compounds⁹.

Sampling and analysis of samples

The results presented with regard to the existing facilities are outputs from the sampling performed on the existing facilities no. 1, 2 and 3 during standard operation. In all cases, sampling and analysis were performed by an accredited laboratory. Determinations of the individual values of the tested parameters were realized according to the methods given in the Tables 5 and 6.

Gas sampling methods

Sampling was carried out using so-called Tedlar bags with a volume of 1 liter and 10 liters, which were previously helium-purified several-times and vacuum-treated after each cleaning. The sampling itself was carried out due to overpressure through direct filling of the bag.

Sampling for POPs determination was performed on a filter (45mm filter holder and PU foam). The glass apparatus was used within the sampling procedure and about 10 m³ of gas were taken.

Samples collection for metal determination (except for Hg) was performed using two series-filled impingers, filled with HNO₃ solution.

Sampling for Hg determination was performed using two series-filled impingers, filled with KMnO₄ solution.

Sampling for H₂S determination was performed using two series-filled impingers filled with zinc acetate solution.

Table 5: Overview of applied methods for the demonstration of the quality of gaseous secondary fuels

Pollutant	Standard / directive	Name of the standard
Particles / Aerosols	A IPP 211 MDHS 14/4	General Methods for Sampling and Gravimetric Analysis of Respirable, Thoracic and Inhalable Aerosols.
Total sulfur	A STN EN 1457 STN EN 14582	Waste Characterization. Halogen and Sulfur Content. Combustion with Oxygen in Closed Systems and Determination Methods.
Hydrogen sulfid (H ₂ S)	A IPP 104 STN 83 4712-4	Air Protection. Determination of Hydrogen Sulphide Emissions from Stationary Sources. Method of Measurement.
Carbonyl sulfide (COS)	A ASTM D7652 ASTM D7652-11	Standard Test Method for Determination of Trace Hydrogen Sulfide, Carbonyl Sulfide, Methyl Mercaptan, Carbon Disulfide and Total Sulfur in Hydrogen Fuel by Gas Chromatography and Sulfur Chemiluminescence Detection.
Chlorine compounds expressed as HCl	A STN EN 1457 STN EN 14582	Waste Characterization. Halogen and Sulfur Content. Oxygen Combustion in Closed Systems and Determination Methods.
Fluorine compounds expressed as HF	A STN EN 1457 STN EN 14582	Waste Characterization. Halogen and Sulfur Content. Oxygen Combustion in Closed Systems and Determination Methods.
Hg and its compounds	A IPP 253 STN EN 13211	Air Protection. Stationary Sources of Pollution. Manual Method for Determining Total Mercury Concentration.
Cd + Tl and their compounds	A IPP 253 STN EN 14385	Air Protection. Stationary Sources of Pollution. Determination of Total Emissions As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V.
Other metals and their compounds	A IPP 253 STN EN 14385	Air Protection. Stationary Sources of Pollution. Determination of Total Emissions As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V.
Persistent organic compounds (POP's)	STN EN 1948	Air protection. Stationary emission sources. Determination of the mass concentration of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls. Part 1: Sampling of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans.

Table 6: Overview of applied methods for the demonstration of the quality of liquid secondary fuels

Indicator	Standard / Directive	Method
Antimony	PP VURUP ¹⁾	Determination of metal content in used and unused plastic lubricants through the flame atomic absorption spectrometry.
Arsenic	PP VURUP ¹⁾	Determination of arsenic content in organic solvents soluble in organic solvents through the flame atomic absorption spectrometry.
Cadmium, cobalt, chromium, lead	PP VURUP ¹⁾	Determination of the metal content of petroleum products insoluble in organic solvents through the flame atomic absorption spectrometry.
Nickel	STN EN 13131 (65 6117)	Liquid petroleum products. Determination of nickel and vanadium content. Atomic absorption spectrometric method (determined for Ni concentrations > 5 mg / kg).
	STN EN 15944 (65 6118)	Liquid petroleum products. Determination of nickel and vanadium content. Optical emission spectrometry method with inductively coupled plasma (ICP-OES) (determined for Ni concentrations of 4 – 5 mg / kg)
	STN EN ISO 14597 (65 6116)	Petroleum products. Determination of vanadium and nickel. Wave dispersion X-ray spectrometry (ISO 14597: 1997) (determined for Ni concentrations of 5 – 100 mg / kg).
	PP VURUP	Determination of the metal content of petroleum products insoluble in organic solvents through the flame atomic absorption spectrometry.
Mercury	PP VURUP	Determination of the metal content in petroleum products insoluble in organic solvents through the flame atomic absorption spectrometry.
PAH	STN EN 16143 (65 6096)	Petroleum products. Determination of benzo (a) pyrene (BaP) and selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in process oils. Procedure using double purification by liquid chromatography and GC / MS analysis. Analyzes of: <ul style="list-style-type: none">• benzo(a)pyrene – CAS: 50-32-8• benzo(e)pyrene – CAS: 192-97-2• benzo(a)anthracene – CAS: 56-55-3• benzo(b)fluoranthene – CAS: 205-99-2• benzo(j)fluoranthene – CAS: 205-82-3• benzo(k)fluoranthene – CAS: 207-08-9• dibenzo(a,h)anthracene – CAS: 53-70-3
		Petroleum products. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons. Ultraviolet (UV) spectrometric method.
Chlorine	ISO 15597	Petroleum and similar products. Determination of chlorine and bromine content.
Sulfur	STN 65 6174 (65 6174)	Liquid fuels and technical gasoline. Test for sulfur compounds (Doctor test).
	STN EN ISO 14596 (65 6115)	Petroleum products. Determination of sulfur content. Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (ISO 14596: 2007) (Designed for S concentrations in the range of 0.001 – 2.5 wt. %).
	STN EN ISO 16591 (65 6119)	Petroleum products. Determination of sulfur content. Method of Oxidation Microcoulometry (ISO 16951: 2010).
	STN EN ISO 8754 (65 6114)	Petroleum products. Determination of sulfur content. Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (ISO 8754: 2003).
	STN EN ISO 8754/O1 (65 6114)	Petroleum products. Determination of sulfur content. Energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (ISO 8754: 2003).

¹⁾ PP VURUP - Integrated workplace Research Institute for Oil and Hydrocarbon Gases

Results and discussion

Table 7 provides available parameters data about actual values defining the end-of-waste status for liquid secondary fuels produced from waste in selected existing pyrolysis plants in the Slovak Republic.

Table 8 provides available data about actual parameter values defining the end-of-waste status for liquid secondary fuels produced from waste in selected new pyrolysis facilities in the Slovak Republic.

Table 9 provides available data about actual parameter values defining the end-of-waste status for gaseous secondary fuels produced from waste in selected new pyrolysis facilities in the Slovak Republic.

For all the actually measured values of liquid secondary fuel, the fact that they are stated as the values of one determination (and therefore, neither the median nor the 80th percentile is established for them) applies. All actual values exceeding the established threshold values are highlighted in bold.

Given the fact that these are sensitive data, the data shown in all tables are anonymised (i.e. without specifying to which particular plant they apply).

Table 7: Actual values of end-of-waste status parameters of liquid secondary fuels for selected existing pyrolysis facilities

Pollutant	Threshold values of pollutant content [mg/MJ]		Facility n.1 Analysis 11/2014	Facility n. 1 Analysis 03/2015	Facility n. 2 Analysis 02/2016	Facility n. 5 Analysis 02/2017
	Median	80th percentile				
Sb	0.5	0.75	0.0263	0.3997	<0.0120	<0.012
As	0.8	1.2	-	-	<0.0240	<0.0073
Pb	4	6	0.0525	0.0014	<0.0014	<0.073
Cd	0.05	0.075	0.0158		<0.0007	<0.012
Cr	1.4	2.1	0.0788	0,0680	<0.0014	<0.049
Co	0.7	1.05	-	-	<0.0014	<0.073
Ni	1.6	2.4	-	-	<0.0014	<0.12
Hg	0.02	0.03	-	-	0.0001	0.0003
Polycyclic hydrocarbons (PAH)	1.5	2.5	-	-	528.73	3 202
Cl	100	150	2.63	<2.27	1.56	2.50
S	< 0.1 wt. % ≥ 0.1 % and < 1 wt. % ≥ 1 % and < 3 wt. %	-	0.78 wt. %	0.42 wt. %	0.0054 wt. %	0.83 %
Input material			Waste tires	Waste tires	Unspecified plastic waste	Waste tires

Table 8: Actual values of parameters defining the end-of-waste status of liquid secondary fuels for selected forthcoming pyrolysis facilities

Pollutant	Threshold values of pollutant content [mg/MJ]		Facility n. 3 Analysis 05/2015	Facility n. 3 Analysis 09/2015	Facility n. 3 Analysis 10/2015	Facility n. 3 Analysis 4/2017	Facility n. 4 Analysis 02/2017	Facility n. 4 Analysis 04/2017
	Median	80th percentile						
Sb	0.5	0.75	<0.2	-	-	<0.1	<0.1	<0.1
As	0.8	1.2	<0.05	-	-	<0.05	<0.05	<0.05
Pb	4	6	<0.05	-	-	<0.05	<0.05	<0.05
Cd	0.05	0.075	<0.01	-	-	<0.01	<0.01	<0.01
Cr	1.4	2.1	<0.05	-	-	<0.02	<0.02	<0.02
Co	0.7	1.05	<0.05	-	-	<0.05	0.05	0.05
Ni	1.6	2.4	<0.1	-	-	<0.08	<0.08	<0.08
Hg	0.02	0.03	<0.03	-	-	<0.01	<0.01	<0.01
Polycyclic hydrocarbons (PAH)	1.5	2.5	-	-	-	20	29.28	19.51
Cl	100	150	28	<1.42	-	4	3.7	<1.0
S	< 0.1 wt% ≥ 0.1 % a < 1 wt% ≥ 1 % a < 3 wt%	-	0.0003 wt%	0.0061 wt%	0.0012 wt%	0.022 wt%	0.014 wt%	0.018 wt%
Input material			RDF	Unspecified plastic waste	Sterilized hospital waste	Waste plastic (mixture HDPE+PP)	Sterilized hospital waste	Waste plastic (mixture sPE+PP)

Table 9: Actual values of parameters defining the end-of-waste status of gaseous secondary fuels for selected forthcoming pyrolysis facilities

Pollutant	Threshold values of pollutant content [mg/m ³ ¹⁾]	Facility n. 3 Analysis 05/2015	Facility n. 3 Analysis 4/2017	Facility n. 4 Analysis 04/2017	Facility n. 4 Analysis 04/2017
Particles/aerosols	Not determined	1.30	1.90	< 1.0	< 1.0
Total sulfur	10	8.70	7.06	70.27	6.73
Sulfan (H ₂ S)	5	2.30	1.41	9.00	0.63
Carbon dioxide sulphide (COS)	5	-	<1	100.07	<1.00
Compounds of chlorine expressed as HCl	1	140.86	351.84	536.91	122.21
Compounds of fluorine expressed as HF	1	-	1.579	0.105	0.105
Hg and its compounds	0.05	-	<0.001	<0.001	<0.001
Cd + Tl and their compounds	0.05	0.01 + <0.01	<0.010 + <0.010	< 0.01 + < 0.01	< 0.01 + < 0.01
Other metals and their compounds (Sb + As + Pb + Cr + Co + Cu + Mn + Ni + V)	Not determined	-	< LOD	< LOD	< LOD
Persistent Organic Compounds (POP's) (PCDD + PCDF)	Not determined	-	<0.008	-	-
Input material		RDF	Waste plastic (mixture HDPE+PP)	Sterilized hospital waste	Waste plastic (mixture PE+PP)

Evaluation of compliance with the threshold values and summary of proposed but problematic threshold values of pollutant parameters

Proposed but problematic threshold values of pollutant parameters of liquid secondary fuels

From available analyzes demonstrating the extent to which threshold values of liquid secondary fuels from waste are met, there are visible problems with meeting the following parameters:

- polycyclic hydrocarbons,
- total sulfur content expressed as wt. %.

Polycyclic hydrocarbons

It concerns a parameter establishing the maximum permitted content of polycyclic aromatic compounds (diaromatics, triaromatics and higher aromatics) in liquid secondary fuel.

By the Decree No. 228/2014 Coll. the threshold value is determined at the level of 1.5 mg.MJ⁻¹ (median) and 2.5 mg.MJ⁻¹ (80th percentile). Notwithstanding the problematic definition of the median and the 80th percentile, from the available actual values of this parameter – shown in the Table 5 it is clear that the threshold values are significantly exceeded in all cases.

In relation to these exceedances it should be noted that the threshold value of the same parameter for diesel motor fuel is established at the level of 8 wt. % (in accordance with the Annex No. 2 of the Decree No. 228/2014 Coll.).

If we convert the actual values for secondary fuels to the weight percentage, in order to compare them with the threshold value established for diesel motor fuel, we obtain the following Table 10.

Table 10: Comparison of Measured PAH values with a valid threshold value for diesel motor fuel

Equipment Date of analysis	Polycyclic hydrocarbons [mg.MJ ⁻¹]	Polycyclic hydrocarbons [wt%]	Threshold value of automotive gas oil [wt%]	Threshold value of tested liquid secondary fuel - calculated for median [wt%]
Facility n. 2 Analysis 02/2016	528.73	2.20	8	0.0062
Facility n. 3 Analysis 02/2017	3 202	13.20	8	0.0062
Facility n. 3 Analysis 4/2017	20	0.08	8	0.0057
Facility n. 4 Analysis 02/2017	29.28	- ^{*1}	8	- ^{*1}
Facility n. 4 Analysis 04/2017	19.51	0.09	8	0.0067

^{*1} The measured value could not be converted because the heat of the secondary fuel has not been reported in the available protocol.

From the values reported in Table 10 it is clear that threshold values of liquid secondary fuel produced from waste compared to a similar threshold value of diesel motor fuel, are set at the level more than 1000 times more stringent. The actual values of this parameter for individual liquid secondary fuels are (with the sole exception of liquid secondary fuel produced from waste tires) well below the threshold value of diesel motor fuel.

Since the tested liquid secondary fuels from waste are intentionally produced and modified by the operators in order to approximate their properties to the properties of diesel motor fuel, we would say that the threshold value of the parameter PAH is not adequate and it is necessary to modify it at the subsequent amendment of the Decree No. 228/2014 Coll. to the state which will take into account the real character of the liquid secondary fuel produced (in particular their relationship with conventional fuels based on diesel).

Total sulfur content

It concerns a parameter whose threshold value for liquid secondary fuels from waste is defined in three classes (Class A with a total sulfur content below 0.1 wt%, Class B with a total sulfur content of 0.1 wt. % to 1 wt. % and Class C with a total sulfur content above 1 wt. %), while restrictions on the use of class B and class C fuels are in full compliance with the general restrictions on fuels within the meaning of § 6 of Decree No. 228/2014 Coll. and Decree No. 410/2012 Coll.

The restrictions are following^{6,9}:

- Class A – In accordance with Decree No. 410/2012 Z.z., Annex n. 4, Sections III.5.1.2, IV.4.1.2 and V.5.1.2, it is possible to combust only gaseous fuels and liquid fuels with a sulfur content ≤ 0.1 wt. % in stationary combustion engines.
- Class B – For other medium and large combustion plants (other than gas turbines and piston combustion engines), in accordance with the Decree No. 410/2012 Coll. Annex n. 4, Sections IV.2.1.3 and V.2.1.2., restriction to a maximum sulfur content of 1 wt. % applies,
- Class C – In accordance with Decree No. 228/2014 Coll. it is permitted to exceed the threshold value of 1 wt. % for the parameter Total Sulfur Content only in case of heavy fuel oil and marine fuels.

From Table 7 and 8 it is evident that from the point of view of compliance with the established threshold value, pyrolysis facilities processing waste tire and waste rubber for the production of liquid secondary fuel are problematic, where, due to the high sulfur content of the input materials, also the high sulfur content of the untreated liquid product is natural.

Due to the fact that liquid secondary fuels produced in pyrolysis plants within the Slovak Republic are used in our conditions practically exclusively for combustion in cogeneration units (i.e. piston combustion engines) the energy utilization of fuels from the production of waste tires and rubber, within the Slovak market, without the application of a suitable cleaning method is practically excluded.

Proposed but problematic threshold values of pollutant parameters of gaseous secondary fuels

From available analyzes demonstrating the degree of compliance with the threshold values of gaseous secondary fuel from the waste we can state that problems arise only in case of the parameter „Compounds Cl expressed as HCl“.

In the case of one identified parameter overrun of the „Compounds F expressed as HF“ it was highly probable that the test device was contaminated with the previously tested doses of waste since the tested feed material did not contain fluorine in a detectable amount.

The case of one identified overrun of the parameter "total sulfur" „H₂S“ and „COS“ concerns the specificity of the tested hospital waste. The standard plastic waste from municipal waste (or plastic waste of related origin) do not present problems with the threshold values exceeding of the above mentioned parameters.

Compounds Cl expressed as HCl

Due to the fact that the vast majority of existing and upcoming pyrolysis facilities within the Slovak Republic processes or considers to process the waste plastics with a different degree of separation and purity, it is legitimate to assume that the presence of a significant amount of chlorine in the input waste will be the rule rather than an exception.

In connection with the above and given the fact that:

- in the pyrolysis process, most of the chlorine present in the plastic waste passes into the gas phase (predominantly as HCl)¹⁰,

- chlorine in gaseous secondary fuel increases the risk of presence of PCDD / PCDF-based pollutants in discharged flue gases and contributes to increased corrosive wear of used combustion plants,
- the threshold value for this parameter is established to an extremely strict level according to the "Pollution at the natural gas level" principle,

the fulfillment of the threshold value of parameter "Compounds Cl expressed as HCl" is one of the most important problems that pyrolysis plants in Slovakia face, since the period of validity of the legislation governing the end-of-waste status of secondary fuels.

From the data shown in Table 9, it is clear that all available analyzes of gaseous secondary fuels produced from plastic waste significantly exceed the established threshold value without any exception. In order to mitigate the seriousness of this fact, it can be stated that both available cases were performed on test reference facilities which are not equipped with the adequate purification of the off gas to remove the halogen components, as well as the fact that (since Cl in the gaseous secondary fuel should be practically exclusively in the form of HCl) the removal of inorganic Cl in the gas phase is relatively trouble free issue.

Conclusions

At the present time, any projects for the energy recovery of waste in the so-called "Classical incinerators" (as probably the most environmentally and economically efficient ways of energy recovery) are in the conditions of the Slovak Republic practically not applicable because of massive public opposition. Therefore, it is legitimate to consider projects based on alternative thermal methods for the processing of wastes (pyrolysis and gasification) as potentially interesting and important part of the waste management hierarchy if such facilities would solve to most important environmental problems which are analyzed in this paper.

The key requirements and unresolved environmental problems include the obligation to demonstrate the end-of-waste status of gaseous and liquid secondary fuels produced:

- detailed defined particular requirements for each pyrolysis equipment,
- failing, resp. failure to meet requirements has a direct effect on the intensity of negative environmental impact of individual pyrolysis devices,
- failure to meet these requirements implies the need for significant technology interventions in the equipment and in the proposed processes in order to contribute significantly to the overall quality of outputs of the particular technology.

Demonstration of the fulfillment of these requirements for existing as well as for all pyrolysis technologies being developed is thus becoming one of the priority issues with which operators and suppliers of new technologies have to deal with.

Our analysis follows the logical steps that we plan to solve at a later stage:

- to submit a proposal in relation to particular threshold values for the parameters which are not explicitly defined and which are currently in force under the Decree No. 228/2014 Coll. (while respecting the basic principles on which the end-of-waste status parameters for secondary fuels were designed),
- to identify parameters whose legislatively established threshold value is inconvenient and it should be (at the most recent amendment to the Decree No. 228/2014 Coll.) approved with the proposal for such an adaptation in order that new threshold values will reflect the real nature of the secondary fuels produced,
- to verify the feasibility of technological adjustments of individual existing pyrolysis equipments in order to meet the threshold values for the other non-fulfilled threshold values of parameters identified in this work.

Acknowledgment

This work was supported by the Slovak Grant Agency KEGA under contract No. 030UMB-4/2017 "Educational Centre for Integrated Safety".

References

1. Chen D, Yin L, Wang H, He P. Pyrolysis technologies for municipal solid waste: a review. *Waste Manag.*, 2014, 34 (12), 2466-86. doi: 10.1016/j.wasman.2014.08.004.
2. Lehto J., Oasmaa A., Solantausta Y., Kytö M., Chiaramonti D. Review of fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils from lignocellulosic biomass. *Applied Energy*, 2014, 116, 178 – 190.
3. Sharma B. K., Moser B. R., Vermillion K. E., Doll K. M., Rajagopalan N. Production, characterization and fuel properties of alternative diesel fuel from pyrolysis of waste plastic grocery bags. *Fuel Processing Technology* 122 (2014) 79 – 90].
4. Kan T., Strezov V., Evans T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 57, 1126 – 1140.
5. Musil J., Hroncoová E., Ladomerský J. Problematic Development of Implementation of WtE Projects in Slovakia. *Waste Management, Waste to Energy, IRRC Waste to Energy*, Vienna, 2017.
6. Ministerstvo životného prostredia SR, Vyhláška č. 228/2017 Z.z. ktorou sa ustanovujú požiadavky na kvalitu palív a vedenie prevádzkovej evidencie o palivách. Ministerstvo životného prostredia SR, 2014.
7. Salva J. "Systém preukazovania kvality druhotných palív - RADIANA, s.r.o." pp. 1 – 31, 2017.
8. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft und des Bundesministers für Wirtschaft, Familie und Jugend über die Verbrennung von Abfällen. Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft und des Bundesministers für Wirtschaft, Familie und Jugend, 2002.
9. Musil J. Porovnávacia analýza environmentálnych problémov realizácie pyrolýznych a splyňovacích technológií spracovania odpadu. *Projekt dizertačnej práce*. Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, 2018.
10. López A., De Marco I., Caballero B. M., Laresgoiti M. F., Adrados A. Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes. *Fuel Process. Technol.*, 2011, 92 (2), 253 – 260.

Prehľad problematických požiadaviek na kvalitu druhotného paliva z pyrolýznych technológií

Juraj MUSIL^{a,b}, Emília HRONCOVÁ, Juraj LADOMERSKÝ, Anna BOHERS

^a Katedra životného prostredia, Fakulta prírodných vied Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, e-mail: musiljuraj@gmail.com, emilia.hroncova@umb.sk, juraj.ladomersky@umb.sk, anna.bohers@umb.sk

^b INECO, s.r.o., Mladých budovateľov 2, 974 11 Banská Bystrica

Súhrn

Od roku 2015 sú v slovenskej legislatíve zadefinované parametre stavu konca odpadu pre palivá vyrobené z odpadu. Uvedené parametre boli prijaté najmä s ohľadom na rastúci počet pyrolýznych a splyňovacích technológií produkujúcich kvapalné a plynné energonosiče z rôznych druhov odpadu. Cieľom tohto článku je poskytnúť prehľad o rozsahu navrhnutých parametrov definujúcich stav konca odpadu pre plynné a kvapalné palivá vyrobené z odpadu ako aj úrovniach hraničných hodnôt definovaných pre jednotlivé parametre. Súčasťou prehľadu je aj identifikácia parametrov, pre ktoré nie sú legislatívne ustanovené hraničné hodnoty.

Hlavnou časťou článku je porovnanie dostupných hodnôt týchto parametrov pre druhotné palivá (kvapalné) produkované vo vybraných jestvujúcich zariadeniach pyrolýzneho typu ako aj pre druhotné palivá (kvapalné aj plynné) v pripravovaných zariadeniach pyrolýzneho typu v rámci SR s hraničnými hodnotami parametrov definovanými v prvej časti článku.

V záverečnej časti sú identifikované problémové parametre, ktorých skutočné hodnoty najčastejšie prekračujú hraničné hodnoty definované v prvej časti článku a zhrnuté všetky parametre, pri ktorých je vhodné v súčasnosti platnú legislatívnu definíciu podrobiť kritickej úprave.

Kľúčové slová: pyrolýza, splyňovanie, technológie, odpad

Black liquor gasification as means of efficient cogeneration technology – a model study

Miroslav VARINY, Michal HRUŠKA, Otto MIERKA

Slovak University of Technology, Faculty of Chemical and Food Technology,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1, Slovak Republic,
e-mail: miroslav.variny@stuba.sk

Summary

Black liquor (BL) combustion represents a traditional BL processing technology implemented in pulp and papermaking. Alternative ones include BL gasification + combined cycle (=IGCC) among others with literature survey indicating potential of higher electric energy production and lower overall CO₂ emissions compared to BL combustion. To verify this indication we set up material and energy balances for BAT combustion and gasification technology processing BL amounts corresponding to its production in a middle to large size paper mill. The resulting net heat and power productions were compared. Investment costs estimation for both technologies enabled us to calculate the incremental simple payback period of the IGCC. Under current electric energy prices it exceeds 10 years. However the IGCC technology could be economically feasible for pulp and paper industry in case of state support in investment phase or via RES-based produced electric energy bonus. The complex CO₂ emissions evaluation favours the gasification technology.

Keywords: black liquor, combined cycle, gasification, payback period, CO₂ emissions

List of symbols and abbreviations used

BAT	Best available technology
BFW	Boiler feedwater
BL	Black liquor
CC	Combustion chamber
CSPP	Combined steam and power plant
DS	Dry solids (content in BL in % wt.)
FGC	Flue gas cooler
GT	Gas turbine
HDS	High dry solids (concentrator)
HP	High pressure (steam; 2 MPa)
HRSG	Heat recovery steam generator
IGCC	Integrated gasification and combined cycle
IP	Intermediate pressure (steam; 1.2 MPa)
LP	Low pressure (steam; 0.6 MPa)
RES	Renewable energy sources
SE	Slovenské elektrárne, a.s.
TZL	Solid particulate pollutants
VHP	Very high pressure (steam; 6 MPa and above)
VLP	Very low pressure (steam; 0.2 MPa)

Introduction

More than 70 % of total pulp production in European Union stems from chemical pulping¹, where wood chips are cooked in digesters under pressure in an aqueous solution of cooking chemicals that dissolve lignin and hemicellulose, leaving the cellulose fibers for further treatment. Spent chemicals are recovered in the recovery cycle that includes weak spent solution (weak black liquor) evaporation, combustion, quench of chemicals smelt exiting the boiler and lastly the recaustification step. Traditionally the black liquor combustion is carried out in recovery boilers that in turn produce high quality water steam to drive backpressure or condensing-extraction steam turbines. Thus the black liquor combustion provides the majority of steam (and heat) needs of a standard integrated pulp and paper mill with the cogenerated electric energy lowering the necessary power import from outer grid. A paper mill commonly consumes steam at two pressure levels – at a middle pressure level (around 1 MPa) and at a low pressure level (around 0.5 MPa)^{1,2}.

Starting from early concepts in the 1980's through pilot plant testing and first commercial scale plants in the early 2000's³ a novel technology for black liquor processing has emerged – its gasification either at atmospheric or elevated pressure, either with air or pure oxygen^{2,4,5}. The up to date accumulated experiences with biomass gasifiers operation (including black liquor gasifiers) coupled with combined cycle units – the so called Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) confirm that it has the potential to increase the cogenerated electric energy production compared to that obtained with boilers and steam turbines with some compromise in plant availability⁶. The syngas produced by black liquor gasification contains hydrogen and carbon dioxide among others, offering perspectives for hydrogen separation and purification as well as for carbon dioxide sequestration. Composition of the syngas can vary by changing conditions (operational parameters) in gasifier as demonstrated in papers by Carlsson et al.⁴ and Wiinikka et al.⁵. Modelling of black liquor gasifiers and syngas cleaning and utilization gains continuous attention in research projects^{7,8} as well as a topic of master and doctoral theses worldwide^{9,10}. The aim of all this effort is to analyze most efficient ways of black liquor processing in terms of polygeneration, e.g. simultaneous materials and energies production. Besides the anticipated positive economic effect the polygeneration can also contribute to lowering the global CO₂ emissions.

Our study strives to present an objective independent energy production efficiency analysis of black liquor combustion and gasification process, taking into account latest commercially available development. The system under study corresponds to a medium to large size integrated pulp and paper mill, producing 1600 t_{DS}/day of 75 % wt. dry solids black liquor. Balances for both systems are set up and their gross and net electric energy production is calculated, while fulfilling the condition of mandatory MP and LP steam export in pre-defined amounts. Difference in electric energy production is then transposed into anticipated national emissions change.

Model systems layout and parameters

Black liquor combined steam and power plant (CSPP)

The best available technology (BAT) recovery boiler technology includes a modern recovery boiler with enhanced heat recuperation from flue gas, with enhanced regenerative heating of boiler feedwater (BFW) and combustion air, producing very high quality steam with parameters nearly equal to those of power plant live steam¹¹. In accordance with this, following boiler parameters were considered:

- Fired black liquor 1600 t_{DS}/day (DS = dry solids), 85 % wt. solids that represents around 7 PJ/year fuel energy based on lower heating value
- Liquor concentration from 75 to 85 % wt. solids performed in an High DS evaporator (HDS) consuming 1.2 MPa (a) steam from steam turbine
- Very high pressure steam (VHP) production 4.25 t/t_{DS}, steam parameters at boiler exit 10 MPa, 510 °C

- Combustion air consumption $4 \text{ t/t}_{\text{DS}}$; all air preheated stepwise to final temperature of $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$ by high-pressure (HP), intermediate-pressure (IP) and low-pressure (LP) steam
- Direct HP steam use for sootblowing in amount of 5 % of produced VHP steam
- 2 % boiler blowdown rate at 11 MPa; led to blowdown expander and steam utilized in deaerator

Energy system coupled with the boiler encompasses following key components and features:

- Extraction-condensing steam turbine; extractions at 2.3 (a); 1.2 (a) and 0.6 MPa (a); condensing pressure 8 kPa (a); isentropic expansion efficiencies 85, 80 and 70 % considering high pressure, intermediate pressure and low pressure turbine part; mechanic efficiency 95 %
- VHP steam entering the turbine has, due to anticipated heat and pressure losses a by 5 kJ/kg lower enthalpy and a by 0.5 MPa lower pressure compared to state at boiler exit
- Vented deaerator working at $158 \text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizing LP steam and flash steam with maximum allowed inlet water temperature $138 \text{ }^{\circ}\text{C}$ to ensure good deaeration; water heating to $138 \text{ }^{\circ}\text{C}$ stepwise by waste heats from paper mill, HDS evaporator condenser and boiler flue gas cooler
- HP, MP and LP steam condensates from BFW and combustion air heating and from HDS condenser are collected in condensates tank, flashed to 0.6 MPa and flash steam is used in deaerator to cover part of its steam need
- BFW pump with total efficiency of 70 %, delivering deaerated water to the boiler at 12 MPa
- Combustion air and flue gas fans with total Δp of 1.5 kPa and 0.7 kPa respectively and total efficiency of 70 %
- Cooling water pump for steam turbine condenser with overall efficiency of 70 % and total Δp of 300 kPa with maximum allowable cooling water Δt of $15 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- Cooling tower fans with total Δp of 250 Pa and total efficiency of 70 %

Schematic process flow diagram is depicted in Figure 1.

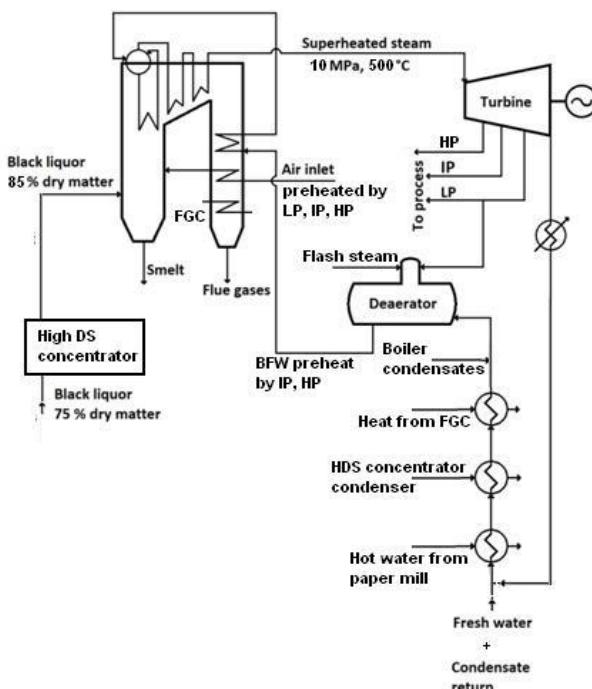


Figure 1: Schematic layout of considered BAT BL CSPP

Black liquor integrated gasification and combined cycle (IGCC)

General pressurized oxygen-blown gasifier layout and parameters were obtained from study by Berglin and Berntsson¹² with minor corrections in syngas composition according to Viinikka et al.⁵ and with own equipment changes leading to higher plant efficiency. Syngas exiting the gasifier after flash is available at 3 MPa and 200 °C and is saturated with water steam. It is stepwise cooled down to 40 °C by producing saturated 0.6 MPa (a) low pressure (LP) steam and 0.16 MPa (a) very low pressure (VLP) steam and giving away the rest of its heat content to cooling water. Cold syngas is cleaned the same way as in the paper from Berglin and Berntsson¹²: it is led to a chemisorber capturing the contained H₂S, with white liquor as strongly caustic absorbent. Thereby sulphides are formed from captured H₂S, and cooking chemicals amount and composition in exiting white liquor led to Cooker very closely resembles that in traditional recovery boiler technology. Possible white liquor composition differences and their impact on overall process and its economics was not subject of our analysis as they are deemed negligible as documented by successful pilot plant operation equipped with this process in Berglin and Berntsson¹². Cleaned syngas is heated to 100 °C with VLP steam and led to GT combustion chamber. Key features of the combined cycle and auxiliaries are as follows:

- Assumed GT compressor and GT expander isoentropic efficiency is 88 %; its mechanic efficiency is 96 %
- Flue gas leave the combustion chamber at 2.8 MPa (a) and 1300 °C
- Expanded flue gas enters a dual pressure heat recovery steam generator (HRSG) and is contacted with heat exchangers aligned in this order: VHP superheater, VHP evaporator, VHP economizer II, LP superheater, LP evaporator, VHP economizer I, LP economizer, hot water section and exits to stack
- Pinch values of 10 °C assumed generally
- Heat losses of 2 % assumed from each HRSG section
- Produced VHP steam parameters are 6.2 MPa (a) / 450 °C and produced LP steam parameters are 0.6 MPa (a) / 200 °C
- Assumed blowdown rate of 2 % from VHP and LP evaporator as well as from LP and VLP steam generators; blowdown expanded at 0.13 MPa (a) and flash steam used in adjacent deaerator to cover part of its steam needs
- Extraction-condensing steam turbine; extractions at 1.2 (a) and 0.6 MPa (a); condensing pressure 8 kPa (a); isentropic expansion efficiencies 85, 80 and 70 % considering high pressure, intermediate pressure and low pressure turbine part; mechanic efficiency 95 %
- VHP steam entering the turbine has, due to anticipated heat and pressure losses a by 5 kJ/kg lower enthalpy and a by 0.2 MPa lower pressure compared to state at HRSG exit
- Vented deaerator working at 105 °C, utilizing VLP steam and flash steam, with maximum allowed inlet water temperature 85 °C to ensure good deaeration; water heating to 85 °C by heat obtained in the HRSG hot water section
- Produced VLP steam is used in deaerator, in absorbent regeneration column reboiler and the rest is compressed in a steam compressor to 0.6 MPa (a) with total compressor efficiency of 60 % and desuperheated to 200 °C with deaerated boiler feedwater
- BFW pump with total efficiency of 70 %, delivering deaerated water to the HRSG and steam generators at 8 MPa (VHP steam) and 1 MPa (LP and VLP steam)
- Black liquor feed pump to gasifier with total Δp of 3500 kPa and total efficiency of 70 %
- Cooling water pump and cooling tower fans with the same parameters as in the recovery boiler case
- Oxygen production plant with energy consumption 0.5 kWh/Nm³ oxygen¹³, oxygen consumption 0.3 t/t_{DS}⁵.

Schematic process flow diagram is depicted in Figure 2.

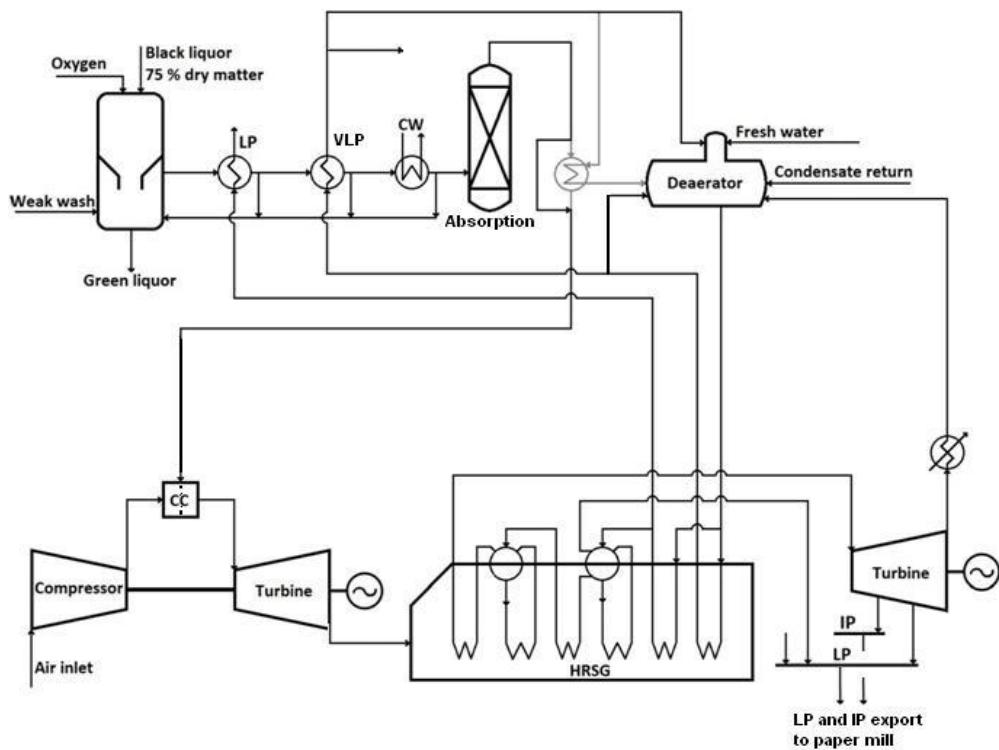


Figure 2: Schematic layout of considered black liquor IGCC

Emissions from power production in Slovak republic

Slovak republic produces nearly the same amount of electric energy as it consumes last years. Slovenské Elektrárne, a.s. (SE, a.s.) are traditionally the largest domestic power producer with total market share above 60 %, as documented in Table 1. Sources of electric energy produced by SE, a.s. are the following (rounded up): 80 % nuclear, 10 % water, 10 % fossil fuel (mostly coal).

We decided therefore to implement specific electric energy emission factors of the energy mix of this power producer in our study, obtained from SE, a.s. 2014 to 2016 annual reports^{16 - 18}. An alternative approach considers fossil fuel based marginal power production source that lowers its power production if an increase in power production is achieved by IGCC compared to BL CSPP and applies its specific electric energy emission factors. A substantial difference in emission factors shown in Table 2 emphasizes that the true to be expected emissions change is somewhere within the presented emission factors interval.

Table 1: Key parameters characterizing power production and consumption in Slovakia in the years 2014 – 2016^{14,15}

Year	Delivered power to grid from SE, GWh	Brutto annual power consumption in Slovakia, GWh	Share of SE on brutto consumption, %
2014	20215	28355	71.3
2015	17892	29579	60.5
2016	17242	30103	57.3

Table 2: Specific emissions from SE, a.s. power production in the years 2014 – 2016^{16 - 18}

Year	Specific emissions				
	CO ₂ , t/GWh	CO, kg/GWh	SOx, kg/GWh	NOx, kg/GWh	TZL, kg/GWh
2014	121	34.97	1244.2	166.86	15.48
2015	142	39.57	2641.7	217.14	29.79
2016	134	66.35*	370.8*	109.44*	9.80*
Marginal fossil fuel fired source	900	110	500	650	18

* - change in specific emissions in 2016 due to improvement in flue gas cleaning system at brown coal fired power plant Nováky

Emissions released by BL CSPP and by BL IGCC must also be taken into account. For new modern black liquor boilers following figures serve as good approximation for 8 % vol. oxygen in flue gas: NOx 50 ppmv, SOx 5 ppmv, TZL 37 mg/m³. For BAT burners for gas turbines NOx emissions are as low as a few ppmv at 15 % vol. oxygen; however 50 ppmv is considered as BAT value in our calculations. SOx emissions are considered zero in the IGCC case as the syngas undergoes cleaning prior combustion in the gas turbine. In both cases the CO₂ emissions are considered the same due to pre-set amount of black liquor to be processed.

Results and discussion

Material and energy balances for both systems have been calculated using the inputs from the preceding chapter. Calculation results are summed up in Table 3, stressing higher power production efficiency of the BL IGCC compared to BL CSPP. On the other hand we see significant amount of steam serving for condensing power production in the CSPP case, meaning that more steam could be exported to the paper mill with a small penalty in electric energy production. With IGCC only small decrease in condensing power production is possible; if more steam is needed in the paper mill it has to be produced in another source a standard paper mill operates – either in a biomass boiler or in a gas boiler, with a consequent economic and ecologic penalty. This aspect is worth further analysis which is a part of our future plans to be done.

Internal electric energy consumption reflects the need for power to drive larger pumps and boiler fans in the CSPP system than in that of IGCC, however more than 80 % of IGCC internal power consumption falls upon the air separation unit that produces oxygen for gasification. Therefore the total internal power consumption is substantially higher in the IGCC system.

What deserves attention as well is the significantly higher steam production in the CSPP system, partly resulting from higher own steam consumption and partly from higher heat efficiency of the system. Higher stack losses are associated with IGCC operation and there is an around 15 % difference between the LHV of the black liquor and the total energy content of the gases exiting the gasifier that indicates quite low energetic efficiency of the gasifier (as mentioned above, the gasifier has not been modelled but the composition and parameters of the exiting gas have been adopted from available literature^{4,5}).

Environmental assessment took into account both emissions produced by the systems themselves as well as those produced in order to deliver the remaining needed electric energy to the paper mill. Obtained figures are shown in Table 4. We can conclude that the overall annual emissions decrease in the case of IGCC system compared to the CSPP one is in the order of several tens of thousands tons of CO₂, around 10 tons of CO, nearly 100 tons of SOx, around 1 ton of TZL and the NOx production is almost the same in both cases. The uncertainty in results stems from two possible definitions of the base case for electric energy production – either it is the energy mix of the SE, a.s. or a fossil fuel fired marginal power source.

Table 3: Energetic comparison of CSPP and IGCC systems

Parameter/Studied system	CSPP	IGCC
Total steam production incl. flash steam, t/h	288	144
Internal steam consumption + losses, t/h	92	12
Steam for condensing power production, t/h	83	19
Exported steam LP + MP, t/h	76 + 37	76 + 37
Power produced by gas turbine, MW	-	61.1
Power produced by steam turbine, MW	50.0	9.9
Total gross power production, MW	50.0	71
Internal power consumption, MW	2.6	11.2
Net power production, MW	47.4	59.8 (= +12.2 MW)
Net power production efficiency, %	19.2	24.2 (= + 5 %)

Table 4: Environmental assessment of both systems operation, *assumed 8400 h/year and 70 MW as the total average power consumption of the paper mill

System under study	CSPP	IGCC	Difference
Power imported to paper mill, GWh/year*	190	87.4	-102.6
Emissions released by SE mix / by marginal source for power production, t/year			
CO ₂	25 460 / 171 000	11 712 / 78 660	-13 748 / - 92 340
CO	12.61 / 20.90	5.80 / 9.62	-6.81 / - 11.28
SOx	70.45 / 95.00	32.41 / 43.70	-38.04 / - 51.30
NOx	20.79 / 123.50	9.56 / 56.81	-11.23 / - 66.69
TZL	1.86 / 3.42	0.86 / 1.57	-1.00 / - 1.85
Emissions released by BL CSPP and by BL IGCC, t/year			
SOx	45.02	Nearly zero	- 45
NOx	319.2	356.2	+ 37

The difference in net power production of around 100 GWh/year means an increase in the IGCC income compared to Combustion case between 3 to 10 mil. €/year considering electric energy price span of 30 to 100 €/MWh. Obviously the IGCC technology is more costly than the traditional one. Our total investment cost estimate yielded around 80 mil. € for CSPP and 190 mil. € for IGCC system. The difference between those two exceeds 100 mil. € meaning that the marginal simple payback period of the IGCC exceeds 10 years which is a too long period to be economically attractive for industry. This period might be shortened by state support either in form of direct co-financing of the IGCC project or in form of IGCC electric energy bonification. This however deserves further study.

Conclusions

The aim of our study has been to present an objective method for power production potential evaluation for BAT CSPP and IGCC technology applied to black liquor processing in amount of 1600 t_{DS}/day. As demonstrated here, for pre-set amount and quality of available black liquor and for pre-set mandatory amounts of steam to be delivered to the paper mill, the IGCC solution offers by around 12 MW (+25 %) higher power production compared to traditional combined steam and power solution. Environmental assessment revealed positive overall effect of IGCC technology in nearly all evaluated items except NOx that seem to be emitted in nearly the same amounts regardless of the technology. A brief economic evaluation showed that the actual difference between the estimated IGCC and traditional technology total investment costs is substantial and the net benefit of +12 MW power production does not ensure attractive IGCC investment pay back period without some additional incentive.

Literature

1. Naqvi M., Yan P., Dahlquist E.: Bioresour. Technol. 101 (2010), pp. 8001 – 8015.
2. Bajpai P.: Pulp and Paper Industry: Chemical Recovery, Elsevier, Amsterdam, 2016.
3. ThermoChem Recovery International: World's 1st Commercial Black Liquor Gasification Project, available online at: <http://tri-inc.net/2007/10/18/worlds-1st-commercial-black-liquor-gasification-project/>, accessed on 12.12.2017.
4. Carlsson P., Wiinikka H., Marklund M.: Fuel 89 (2010), pp. 4025 – 4035.
5. Carlsson P., Wiinikka H., Marklund M.: Fuel 93 (2012), pp. 117 – 129.
6. Ekbom T., Rensfelt E., Lindman E. K.: Operating experiences of biomass gasification plants for combined power and heat production and industrial applications, study published on 16th June 2016, online at: <https://energiforskmmedia.blob.core.windows.net/media/20219/16-drifterfarenheter-fran-forgasningsanlaggningar-av-biobranslen.pdf>, accessed on 15.01.2018.
7. Bach-Oller A., Furusjö E., Umeki K.: Biomass Bioenergy 79 (2015), pp. 155 – 165.
8. Darmawan A., Hardi F., Yoshikawa K., Aziz M., Tokimatsu K.: Appl. Energy 204 (2017), pp. 1035 – 1042.
9. Lindström E. V. M.: Integrating Black Liquor Gasification with Pulping – Process Simulation, Economics and Potential Benefits, dissertation thesis, North Carolina State University, Raleigh, North Carolina, USA, 2007.
10. Grigoray O.: Gasification of Black Liquor as a Way to Increase Power Production at Kraft Pulp Mills, master thesis, Lappeenranta University of Technology , Lappeenranta, Finland, 2009.
11. Evaporator and Recovery Boiler Efficiency, Valmet Technical Paper Series, published on 15th May 2015, online at http://www.valmet.com/globalassets/media/downloads/white-papers/other-services/wpo_evaprecoveryboil.pdf, accessed on 10.01.2018.
12. Berglin N., Berntsson T.: Appl. Therm. Eng. 18 (1998), pp. 947 – 961.
13. Alsultanny Y. A., Al-Shammary N. N.: Eng. J. 12 (2014), pp. 67 – 80.
14. Official webpage of governmental institution Enviroportál:
<https://www.enviroportal.sk/indicator/detail?id=762>, accessed on 10.01.2018.
15. 2016 Annual report of National Transmission Operator SEPS, a.s., available at:
http://www.sepsas.sk/Dokumenty/Vyrocnespravy/2017/SEPS_VS2016.pdf, accessed on 05.01.2018.
16. 2014 Annual report of Slovenské elektrárne, a.s., available at:
http://2014.seas.sk/public/pdf/enel_annual_report_2014.pdf, accessed on 22.01.2018.
17. 2015 Annual report of Slovenské elektrárne, a.s., available at: <http://2015.seas.sk/public/pdf/se-vs-2015.pdf>, accessed on 22.01.2018.
18. 2016 Annual report of Slovenské elektrárne, a.s., available at:
<https://www.seas.sk/data/publishing/361/file/se-2016-annual-report.pdf>, accessed on 22.01.2018.

Splyňovanie čierneho lúhu ako efektívna kogeneračná technológia – modelová štúdia

Miroslav VARINY, Michal HRUŠKA, Otto MIERKA

*Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9,
812 37 Bratislava 1, Slovenská republika*

e-mail: miroslav.variny@stuba.sk

Souhrn

Spalovanie čierneho lúhu (ČL) predstavuje tradičnú technológiu jeho spracovania, uplatňujúcu sa v papierenskom priemysle. Medzi alternatívne technológie patrí jeho splyňovanie s využitím získaného plynu v paroplynovej elektrárni, pri ktorom literárna rešerš viedie k predpokladu vyššej výroby elektrickej energie a následne k nižším globálnym emisiám CO₂ oproti jeho spalovaniu. Pre overenie tohto predpokladu sme pre BAT technológie spalovania aj splyňovania ČL v množstve, odpovedajúcim jeho produkcií v stredne veľkej papierni, spracovali materiálové a energetické bilancie a porovnali sme výslednú výrobu elektrickej energie a tepla so zohľadnením vlastných spotrieb. Po odhade investičných nákladov na obe technológie bolo možné vypočítať inkrementálnu jednoduchú návratnosť investície do splyňovania oproti spalovaniu ČL, ktoré pri súčasných cenách elektrickej energie presahuje 10 rokov. V prípade obdržania štátnej podpory pri investícii alebo formou vyššej výkupnej ceny elektrickej energie z OZE, by implementácia splyňovania ČL v papierenskom priemysle však mohla byť ekonomicky atraktívna. Z hľadiska environmentálneho hodnotenia vyššia netto výroba elektrickej energie pri splyňovaní ČL znamená nižšie emisie CO₂ a iných škodlivín.

Klíčová slova: čierny lúh, paroplynový cyklus, splyňovanie, doba návratnosti, emisie CO₂

Decomposition of toluene by using low-temperature plasma discharge

Pavel LESTINSKY, Barbora GRYCOVA, Adrian PRYSZCZ

Institute of Environmental Technology, Technical University of Ostrava,
17. listopadu 15/2172, Ostrava-Poruba, 708 33, Czech Republic,
e-mail: pavel.lestinsky@vsb.cz

Abstract

Low-temperature plasma generated by the gliding arc has been tested as a potential technology for the disposal of liquid organic waste. The conventional solvents such as toluene were used for the experimental part. Low-temperature plasma technology was operated at atmospheric pressure in both oxygen and inert atmosphere (argon). The choice of operating conditions significantly affected the composition of the output current. The highest conversion of toluene was achieved using an argon carrier gas with 5 % of pure oxygen. Under these conditions, toluene conversion was more than 85 % irrespective of the input concentration (350-1,400 ppm). The power consumption of the device reached up to 2.5 kW at the highest load. Without the presence of oxygen, and therefore oxygen radicals, conversion was a little lower, but there was a significant change in the composition of products, among hydrogen, acetylene and soot prevailed. After some time the gliding arc discharge was interrupted due to emerging soot and the device had to be shut down. If the processing gas argon with oxygen was replaced by air, undesirable radical reactions occur between oxygen and nitrogen, resulting in NO_x at concentrations of several thousand ppm. This fact is partly limiting for the industrial application, since most gases containing VOC contains the majority of the air. Nevertheless, this technology can be used, for example, for purging synthesis gas from gasification.

Keywords: Gliding Arc Plasma, toluene

Introduction

More than 300 groups VOCs according to chemical structures could be mentioned. Emissions of Volatile Organic Compounds (VOCs) usually arise in the processing of raw materials in chemical factories, especially during work with lacquers, paints, and solvents in general. Road traffic is also among the main contributors of VOCs in the atmosphere. The occurrence of VOC in the exhaust gases must be reduced to meet the emission limits for their release into the atmosphere because they are not only harmful to human health but also destructive to the urban environment¹. Additionally, once released into the atmosphere, VOCs might act as a predecessor for photochemical smog and aerosols formation². There are many technological methods of these substances disposal. Among different frequently used removal technologies thermal and catalytic combustion, biofiltration, and absorption with water or chemical scrubbers, and activated carbon adsorption could be stated³. The most common are combustion (oxidation) or catalytic oxidation⁴. These processes are suitable for high VOC concentrations but in case of bigger gas flow rates and low concentrations (even < 100 ppm) of gaseous compounds the using of above mentioned methods becomes disadvantageous⁵. Recently, at least in the field of applied research, advanced oxidation processes or the low-temperature plasma generated by the gliding discharge are being used. Generally, two types of plasma can be distinguished. The equilibrium plasma, commonly named thermal plasma is high energy-consuming and its energy consumption must be taken into consideration in relation to the benefits reachable by the process with respect to the process duration.

The second type non-equilibrium plasma, also called non-thermal or low-temperature plasma, is generated by a gliding arc discharge. This method of generating plasma at atmospheric pressure is relatively simple and not too costly process of plasma generation. Ionized processes induced by the

electric field produce a high temperature of both electrons and excited ions. During plasma evolution, local gas temperature increases up to 3,000 K⁶. Such plasma is particularly reactive and capable of converting different compounds in secondary products with a simpler chemical structure, until forming the final oxidation products⁷. Plasma is produced in an arc discharge between two conductive materials, which can be metallic but also carbon-based. The electrons, which are pulled from the electrode by arc discharge, break up complex polycyclic organic molecules into simpler aliphatic hydrocarbons, in the case of an inert argon atmosphere up to hydrogen, methane, and optionally carbon black (elemental carbon). Free radicals (OH· and H·), which are known for their high reactivity, lead to easier destabilization and decomposition of VOCs molecules. Other radical and ionic reactions result in conversion of VOCs into CO₂, H₂O and others⁸.

Low-temperature plasma equipment is often used as an end-of-pipe method to decompose a wide variety of contaminants, for example propane and isopropyl⁹, acetylene¹⁰, toluene¹¹, cyclohexene, benzene and xylene¹², naphthalene¹³. An increasing trend in plasma utilization is due to the compactness of the device, rapid overtaking and immediate reaction with high reduction efficiency. However these technologies often face serious challenges, including incomplete oxidation, low mineralization degree or poor energy efficiency in engineering applications. Low conversion is the biggest problem for decomposition of organic matter in an inert atmosphere. To increase the conversion, oxygen (eventually water vapor) can be added to the inert carrier gas. For both the oxygen and water vapor the gliding arc discharge create radicals, which improve significant the decomposition of organic matter. In this way, conversion up to 100 % can be achieved. Nitrogen cannot be used as an inert for oxidative plasma processes, because considerable amount of NO_x is formed. In such case argon is mostly used as an inert. The plasma process depends on wide range of process parameters. The effect of the flow rate of carrier gas or the size of the inlet concentration of the removed substance (toluene) was determined in the process optimization.

The course of the decomposition process of toluene in the plasma field is described in the literature¹⁴. Sufficient analytical equipment is necessary to verify undesirable by-products of the decomposition reactions. In this study low-temperature plasma generated by the gliding arc has been tested as a potential technology for the disposal of liquid organic waste.

Experimental part

Measuring equipment

Scheme of the experimental apparatus is shown in figure 1. The main part consists of three units - heated mixer for preparation of the mixture, plasma reactor for generating low-temperature plasma by the gliding arc and finally cooler and gas samples for analysis.

A gliding arc is generated between three electrodes. To initiate the ignition, the fourth auxiliary electrode is located at the nozzle close to the electrodes. The generated discharge then slides along the electrodes from the narrowest to widest point in the same direction as the gas flow which is blown between the electrodes through the nozzle. The length of the electrodes is 150 mm, the gap between the electrodes was set to 3 mm. This distance was chosen based on the literature research¹⁵. Working electrode voltage was 1.4 kV and supply current on working electrodes was 5 A on each of the electrodes, frequency was 50 Hz. The electrodes are placed in a stainless-steel reactor with a diameter of 150 mm and a length of 800 mm. Individual gases have passed through a mass flow meter and regulator into a heated mixer. A mixture of argon and toluene was heated to 150 °C to facilitate the conversion of liquid toluene to steam and dispersion into the carrier gas. For some experiments argon as carrier gas was replaced by air. Pure oxygen, which was added to argon for most experiments, was conducted without preheating directly into the reactor nozzle. The gas leaving the plasma reactor was cooled in a tube cooler and collected into Tedlar bags. Samples were then analyzed on the gas chromatograph and also on the FTIR.

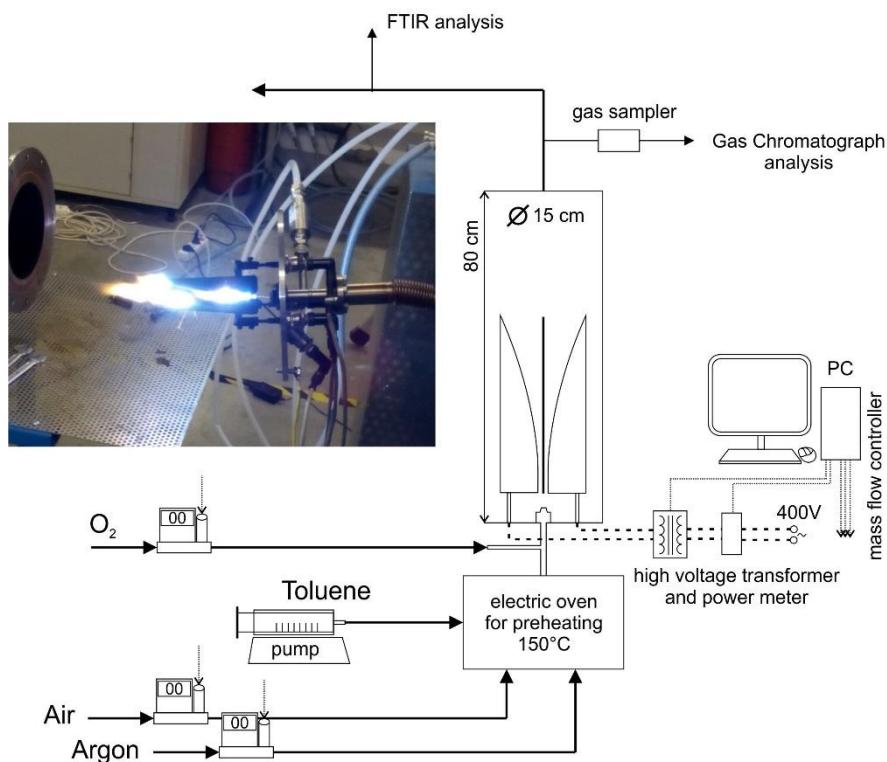


Figure 1: Scheme of experimental apparatus with gliding arc plasma between electrodes (photo)

Experimental conditions

- argon/air flow	10 – 30 dm ³ /min
- oxygen flow	0 – 5 dm ³ /min
- toluene flow (liquid)	0.07 – 0.35 cm ³ /min
- plasma power	1 – 3.5 kW
- preheating temperature	150 °C
- time of individual measurements	60 min

Products analysis

The Agilent 7890A gas chromatograph with a FID detector was used to determine conversion of toluene. A Chrompack wcot fused silica column (25 m x 0.32 mm) was used to separate the substances. Other organic compounds such as benzene, styrene, benzaldehyde and acetone were also detected on this chromatograph.

The Agilent 7890A with a FID detector and a TCD detector was used to detect inorganic gases (H₂, CO, CO₂) and light hydrocarbons. A Micropacked column (2 m x 0.53 mm) was used to separate the substances.

Fourier transform infrared (FTIR) analyzer (Antaris IGS Analyzer, Spectral Resolution 0.5 cm⁻¹, Spectrum Range 7800 – 600 cm⁻¹, 10 m Gas Cell with ZnSe Window, Nicolet) was used to analyze the products from the measurements in the air. The Czech Republic Fire Science commercial method for TQ Analyst software was used to evaluate the data.

Results and discussion

Disposal of toluene is shown in figure 2 with argon flow 30 dm³/min, oxygen flow 5 dm³/min and inlet concentration of toluene 1,394 ppm. Increasing of conversion is noticeable and the process was stabilized roughly after 30 minutes.

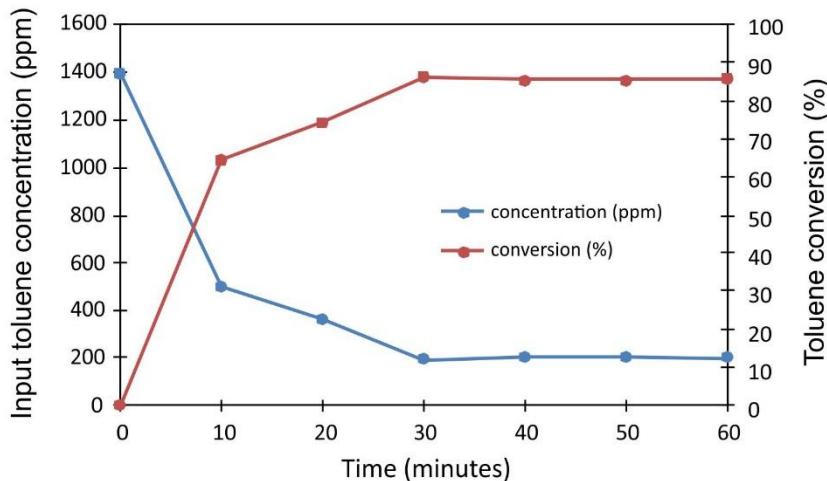


Figure 2: Time section of the toluene disposal experiment using low-temperature plasma

Conversion data was generated from measurement between 30 and 60 minutes. These average conversions are shown in the results below.

Figure 3 shows that the conversion of the concentration changes very little - in the range from 85 to 88 %. The experimental conditions listed below in table 1 then show that the input power of the device depends mainly on the flow of the carrier gas, which has to be ionized. The amount of inlet concentration of toluene changes the input power in tenths of kW. This was confirmed by further measurements with a constant toluene concentration and different carrier gas flow rates. With decreasing amount of carrier gas the power consumption decreased from 2.48 to 1.85 kW.

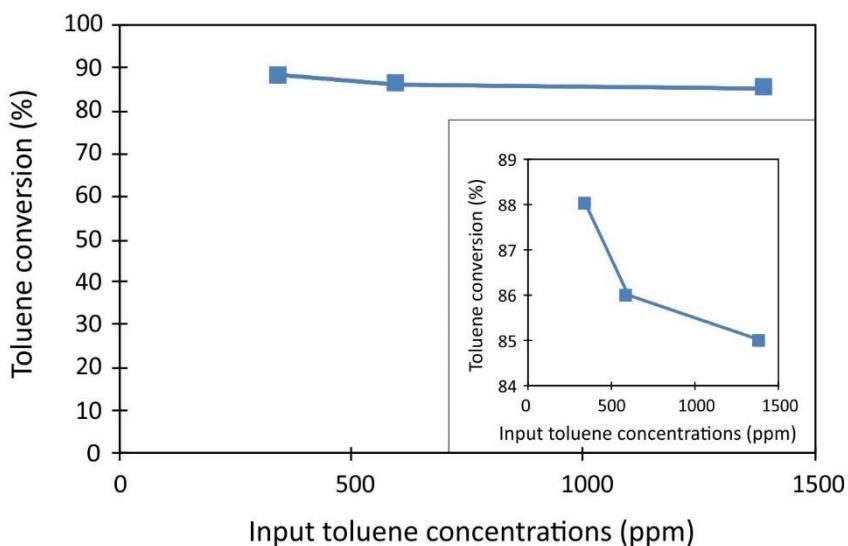


Figure 3: Effect of toluene concentration on conversion at constant flow rate of Ar 30 dm³/min and O₂ 5 dm³/min

Table 1: Effect of toluene concentration on conversion and power input of device

Ar flow	O ₂ flow	Input concentration	Conversion	Power consumption
dm ³ /min	dm ³ /min	ppm	%	kW
30	5	350	88	2.27
30	5	600	86	2.37
30	5	1,394	85	2.48

Destruction of toluene with oxygen radicals takes place without significant amounts of by-products (benzene, acetone, butadiene) as can be seen in table 2. Simple hydrocarbons such as methane, ethane, etc. were not detected. The CO₂ concentration in output was 0.63 vol. % and it was several times higher than the CO concentration, which was 0.21 vol. %. A similar ratio between CO₂ and CO was also measured by Chun et al.¹⁵ Due to the short residence time in the gliding arc, all carbon molecules do not react with oxygen radicals, and CO may occur.

Table 2: Plasma output composition (in ppm) of toluene in Ar with O₂

Toluene input	1,394
Toluene output	208
Benzene	18
Butadiene	15
Acetone	6
Benzaldehyde	4
CO	2,100
CO ₂	6,300

In addition to the disposal of toluene under recommended low-temperature plasma conditions (Ar + O₂ mixture), the plasma decomposition of toluene was tested in the presence of air. From the principle of VOC plasma decomposition it is clear that without the presence of oxygen (oxygen radicals) the process will be less effective. This was confirmed by the experiment itself, when the decomposition conversion of toluene was only about 35 – 48 %, with a declining trend. The composition of the output gas without oxygen is listed in table 3. The plasma power at these conditions was 1.6 kW.

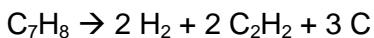
Table 3: Plasma output composition (in ppm) of toluene in Ar (without O₂)

Toluene input	1,526
Toluene output	875
Benzene	148
Butadiene	41
C – carbon black	***

H ₂	839
CH ₄	67
C ₂ H ₂	802
C ₂ H ₄	15
C ₂ H ₆	14

*** Amount of carbon black wasn't weighted

After approximately 45 min, plasma generation was interrupted (indicated at zero power). After the reactor was opened a large amount of carbon black were found (in the form of "feathers"). Carbon black covered the entire surface of the electrodes and the walls of the reactor. The specific surface for carbon black was S_{BET} = 169 m²/g, with a significant proportion of mesopores (S_{meso} = 121 m²/g). From measured average concentrations of gasses stoichiometry for the plasma decomposition of toluene in the absence of oxygen can be assumed.



The amount of carbon black can be reduced by steam¹⁶. Water vapor decomposes into an arc to a hydroxyl radical that is stronger than the oxygen radical. In addition to reducing carbon black, there was a slight increase in VOC conversion. Further, the hydrogen concentration increased significantly. However, these experiments have not been performed in our condition.

Another experiment demonstrating the limiting behavior of the technology is the use of air as a carrier medium. Air contains both elements that can form both oxygen and nitrogen radicals. Both of these radicals are important for VOC destruction, however, high plasma temperatures support their interactions, leading to the production of nitrogen oxides, predominantly NO₂. This was also confirmed by our measurement when the gaseous product was analyzed by FTIR (see Table 4). The average conversion achieved in the atmosphere was 83 %. The power consumption was the highest around 3.6 kW from all experiments (almost 1.5 times higher than when using a mixture of Ar and O₂).

Table 4: Plasma output composition (ppm), when the toluene is injected into the air

Toluene input	1,302	CO ₂	5,821
Toluene output	245	CO	451
Benzene	11	NO ₂	4,218
H ₂ O	5,221	NO	320

Conclusions

It can be concluded that the destruction of toluene by low-temperature plasma generated by the gliding discharge has removal efficiency from 80 to 90 %. Literature sources suggests that almost 100 % can be achieved, but it requires optimization of the operating parameters (apart from the flows of the carrier gas and the pollutant, also the effect of the length, thickness and geometric shape of the electrodes, the influence of the gap size between the edges of the electrodes, the influence of the applied voltage and current, etc.). The implementation of this method into industrial conditions have many obstacles, such as high specific power consumption, plasma processes require an inert atmosphere, gliding arc plasma is technology-intensive equipment, maximum inlet VOCs concentration for abatement is limited.

During the decomposition of toluene in the air atmosphere, undesirable reactions and new pollutants occurred. The main products of toluene plasma decomposition are carbon dioxide and water. In addition to these products, many unwanted products such as nitrogen oxides or carbon monoxide are formed. Combustion at temperatures above 1,000 °C produces a relatively large amount of NO_x. As the gas temperature in the discharge is up to 3,000 K, the nitrogen oxides will be unmistakable. This was also confirmed by our experiment. Formation of NO_x in the presence of air makes it impossible to use for common operations, such as painting and dyeing.

Decomposition of toluene in an inert atmosphere without oxygen leads to interesting products (gas and solid), although the conversion is not too high. In addition, emerging soot prevent long-term experiment. However, these problems could be new challenges and ideas to continue with low-temperature plasma generated gliding discharge. However, compared to conventional VOC reduction technologies such as combustion or catalytic oxidation, it is still uncompetitive.

Acknowledgment

This work was financially supported by by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic in the “National Feasibility Program I”, project LO1208 “TEWEP” and EU structural funding Operational Programme Research and Development for Innovation, project No. CZ.1.05/2.1.00/19.0388.

References

1. Noor Z. Z., Yusuf R. O., Abba A. H., Abu Hassan M. A., Mohd Din M. F.: Renew. Sustain. Energy Rev. 20, 378 (2013).
2. Chen H. L., Lee H. M., Chen S. H., Chang M. B., Yu S. J., Li S. N.: Environ. Sci. Technol. 43, 2216 (2009).
3. Rada E. C., Raboni M., Torretta V., Copelli S., Ragazzi M., Caruson P., Istrate I.: Revista de Chemie 65, 68 (2014).
4. Brummer V., Lestinsky P., Jecha D.: Waste Forum 3, 188 (2017).
5. Ragazzi M., TosiP., Rada E. C., Torretta V., Schiavon M.: Waste Management 34 2400 (2014).
6. Mutaf-Yardimci Ö., Savaliev A., Fridman A, Kennedy L.A.: J. Appl. Phys. 87, 1632 (2000).
7. Schiavon M., Torretta V., Casazza A., Ragazzi M.: Water Air Soil Pollut. 228, 388 (2017).
8. Kim H. H., Ogata A., Futamura S.: J Phys D Appl Phys 38, 1292 (2005).
9. Jarrige J., Vervisch P.: Appl Catal B-Environ 90, 74 (2009).
10. Thevenet F., Guaitella O., Puzenat E., Guillard C., Rousseau A.: Appl. Catal. B-Environ. 84, 813 (2008).
11. Fan X., Zhu T. L., Wang M. Y., Li X. M.: Chemosphere 75, 1301 (2009).
12. Schmid S., Jecklin M. C., Zenobi R.: Chemosphere 79, 124 (2010).
13. Ni M. J., Shen X., Gao X. A., Wu Z. L., Lu H., Li Z. S., Luo Z. Y., Cen K. F.: J. Zhejiang Univ.-Sc A 12, 71 (2011).
14. Van Durme J., Dewulf J., Sysmans W., Leys C., Van Langenhove H.: Chemosphere 68, 1821 (2007).
15. Chun N. Y., Kim S. C., Yoshikawa K.: Environ. Prog. Sustainable Energy 32, 837 (2013).
16. Chun N. Y., Kim S. C., Yoshikawa K.: Korean. J. Chem. Eng. 28, 1713 (2011).

Rozklad VOC za pomoci nízkoteplotního plazmového výboje

Pavel LEŠTINSKÝ, Barbora GRYCOVÁ, Adrian PRYSZCZ

Institut environmentálních technologií, VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, Ostrava-Poruba
e-mail: pavel.lestinsky@vsb.cz

Souhrn

Nízkoteplotní plazma generovaná klouzavým obloukem byla zkoušena jako potenciální technologie pro likvidaci kapalných organických odpadů. Pro experimentální část bylo použito běžné rozpouštědlo toluen. Technologie nízkoteplotního plazmatu byla provozována při atmosférickém tlaku jak v kyslíkové, tak i inertní atmosféře (v argonu). Právě volba provozních podmínek výrazně ovlivňuje složení výstupního proudu. Nejvyšší konverze toluenu bylo dosaženo při použití inertního nosného média argonu s příměsí 5 % čistého kyslíku. Při těchto podmínkách byla konverze toluenu více než 85 % bez ohledu na vstupní koncentraci (350 – 1400 ppm). Příkon zařízení dosahoval při nejvyšším zatížení až 2,5 kW. Bez přítomnosti kyslíku, a tedy i kyslíkatých radikálů byla konverze o trochu nižší, ale došlo k výrazné změně složení produktů, kdy převládal vodík, acetylen a saze. Právě vznikající saze po určité době přerušily klouzavý obloukový výboj a zařízení muselo být odstaveno. Pokud byl nosný inertní plyn argon nahrazen vzduchem, došlo k nežádoucím radikálovým reakcím mezi kyslíkem a dusíkem, které vedly ke vzniku NO_x v koncentracích řádově několik tisíc ppm. Tento fakt je pro průmyslovou aplikovatelnost trochu limitující, neboť většina odpadních plynů obsahující VOC obsahuje z majoritní části vzduch. Přesto tato technologie může být použita např. pro dočišťování syntézního plynu ze zplyňování.

Klíčová slova: Plazmový klouzavý obloukový výboj, toluen

Testing Toxicity of Water Contaminated by Oils

Helena HYBSKÁ, Ivana KNAPOVÁ, Jarmila FIALOVÁ, Darina VEVERKOVÁ

*Department of Environmental Engineering, Faculty of Ecology and Environmental Sciences, Technical University in Zvolen, Zvolen 960 01, Slovakia,
e-mail: hybska@tuzvo.sk*

Abstract

Oils of different origin and use are ranked among frequent pollutants of the environment, especially of the aquatic one. When estimating risk of effect of contaminants as environmental elements, chemical methods should be supplemented with biological and toxicological tests. The paper deals with the assessment of oils toxicity by terrestrial and aquatic tests in model samples of surface water contaminated by oils and sensitivity of the test in relation to the oil origin (mineral, vegetable and synthetic oils). Increased sensitivity of test organisms of *Lemna minor* to oils as the contaminants in model samples was found out experimentally. The effect of oil origin on the aquatic environment toxicity was confirmed. However, the effect of origin was not significant in the test of growth inhibition of the root of *Sinapis alba* and samples in the preliminary test were negative.

Keywords: oil, surface water, terrestrial test, aquatic test, contamination, toxicity

Introduction

Chemical data that characterises contaminated environment is not sufficient to evaluate toxic effects of contaminants, because they are not able to provide information on the effects of chemical compounds and do not take into consideration interactions among contaminants, matrix and biota. When estimating risk of contaminants and contaminated environmental elements, chemical and other analytical methods [1, 2] should be supplemented with biological and toxicological methods. Toxicity assessment is an environmental contribution to possible load in life cycle, as presented by [3]. Environmental pollution, especially due to anthropogenic activities, is caused to a large extent by oil products. Small, but „continual sources“ of petroleum products are transport, different construction mechanisms, mechanisms for raw material extraction or for logging and wood processing etc. [4, 5]

Petroleum products are one of the most monitored chemical substances. They are liquid organic compounds of fat nature, lighter specifically than water and are almost insoluble in water. Except for petroleum (mineral) oils, there are also synthetic, vegetable and animal oils. Mineral (or petroleum) oils are hydrocarbons compounds, obtained predominantly from oil [6]. They are serious contaminants and get in the environment through the activities related to the oil extraction and processing, storage, transport or use of petroleum products in production processes or households.

Despite valid legislative regulations, accidental pollution can happen, as well as long-term less intensive contamination. Consequences of contamination are long-term, their remediation is difficult, protracted and expensive [7]. Synthetic oils consist of narrow fraction of hydrocarbons, which is obtained by their synthesis. They are prepared by processing suitable chemical compounds. Their properties are very similar to the properties of petroleum lubricants, they are more resistant to high temperatures, higher liquidity at lower temperatures and higher viscous index than petroleum oils. Industrial lubricants are used to reduce friction and wearing of materials. They play a very important role in protection from corrosion of inner and outer surfaces of semi-finished and finished products [8].

Seeds (sprouts), fruits and fleshes contain vegetable oils [9] divides vegetable oils into three basic groups: non-drying or lightly drying oils (olive, peanut, ricin oils), semi-drying oils (rapeseed, sunflower, soya oils) and drying oils, which contain less than 10% unsaturated fatty acids (flaxseed, hempseed and poppy seed oil). They are used as processing aids in textile and engineering industries, as well as additives in mineral lubricants.

The composition of petroleum products is variable and often characterised by generally limited water solubility. These attributes represent significant problems in assessment of dangerousness of these products for aquatic life. Moreover, differences in construction of toxicity study for aquatic environment often cause problems in comparison and correct use of data from the toxicity tests [10-12]. The complex nature and limited water solubility of petroleum products are the challenge for consistent characteristics of expositions in risk assessment of the aquatic environment [13]. The aim of this paper is to present information on effect of oil origin to the toxicity in the aquatic environment and to assess sensitivity and suitability of the use of selected bio-tests.

Experimental part

Preparation of model samples

The tests were performed using model samples, which were prepared in the laboratory by contamination of the surface water with selected types of oils: synthetic oil, mineral oil and vegetable oil. Their physical and chemical properties are shown in Table 1.

Table 1: Basic physical and chemical properties of oils

Properties	Oil		
	Synthetic	Mineral	Vegetable
Kinematic viscosity at 40 °C	mm ² .s ⁻¹	46.0	31.2
Density at 15 °C	kg.m ⁻³	875	865

Vegetable oil is oil used for lubrication of a chain of chainsaw and its main component is rapeseed oil. Synthetic oil is saturated oil produced on the base of unsaturated synthetic esters. It is used in transport and extraction processes in hydraulic system. Mineral oil is hydraulic oil made from high-quality hydrogen refined oil bases and additives to improve lubricating and frictional properties, resistance to oxidation, protecting properties against corrosion. It is used as a fluid in hydrodynamic mechanisms of fixed and mobile machines.

Concentration of oils in all model samples was 1g of oil/litre of water. The samples were prepared by weighing 1 g of oil into 1 litre of surface water. Oil–water samples were mixed on digital stir plates for 20 hours, followed by a 4-hour-settling period [14, 15]. The level of presence of oil substances in the environment is usually connected with the occurrence of non-polar extractable substances (NES). Oil products are defined as hydrocarbons and their compounds, especially gasoline, benzene and its derivates, diesel oil, kerosene, heating oil and tar oil [16]. Water-accommodated fraction (WAF) were determined as NES.

The surface water for the model samples was from a flowing natural stream. In order to analyse contamination of the environment by petroleum products, non-polar extractable substances (NES) as a group indicator are used. In sampled surface water the content of NES was controlled and it did not exceed the value of 0.1 mg.l⁻¹ in accordance with the Regulation of the Government of the Slovak Republic No. 269/2010 Coll. (Annexe B) [17].

Determination of non-polar extractable substances

NES was determined spectrophotometrically in infrared sphere of spectrum in compliance with STN 8300530-36. The method is based on extraction of petroleum substances from acidified sample using the solvent S-316 (polychlorotrifluoroetylén (-SF₂-CFCl-)_n). Consequently the extract is dewatered by adding 5 g of anhydrous sodium sulphate (calcined before) for a period of 30 minutes. The rest of polar substances is removed by the adsorption on silica gel (silica gel for chromatography, dried and activated at 150 °C for 4 hours). To measure the IR spectrum samples in the sphere from 3150 cm⁻¹ to 2750 cm⁻¹ after calibration and evaluation of NES using the software. We used the FTIR spectrophotometer ATI MATSON GENESIS. The measurement was performed in comparison with blank determination (use of solvent instead of sample, the procedure remains the same) [18].

Ecotoxicological tests

Higher plants were not commonly used for the risk assessment for a long time, because there were no available standardised test systems. International Organisation for Standardisation (ISO) and Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD) developed standards [19]. Toxicity tests (ecotoxicological tests) are experimental (usually laboratory) methods for determining toxic effects of stressors (toxic substances) on natural organisms [20]. To determine the ecotoxicological properties of the oils as surface water contaminants in the models, the following bio-tests were used:

- test of growth inhibition (stimulation) of common duckweed – biological test and
- test of the growth inhibition of the root of higher plant.

In both ecotoxicological tests the preliminary test was carried out with the same oil concentration in the sample.

Test of growth inhibition (stimulation) of common duckweed (*Lemna minor*)

The test is used to test toxicity of solutions and suspensions to representatives of higher aquatic plants of common duckweed (*Lemna minor*). Conditions of the test are presented in Table 2 [21].

Table 2: Conditions for the test of growth inhibition of common duckweed

Test organism	<i>Lemna minor</i> L. (Monocotyledonopsida, Lemnaceae family)
Test parameters	Glass beaker, type high, volume 100 ml, 70 ml sample, covered with parafilm, 12 -15 leaves at the beginning
Incubation temperature	25 °C ± 2 °C, thermostatic cabinets ST <u>FOT</u> (Eko Pol Poland)
Lighting	Continually, min. intensity of 6 500 lux
Exposure	7 days
Control sample	Z-Medium
Number of repetition	Four
Reference substance	3,5-dichlorophenol, EC ₅₀ = 2.9 mg.l ⁻¹ (limit 2.2 – 3.8 mg.l ⁻¹)
Criterion of validity	Average number of leaves in control has to be increased eight times during the test
Preliminary test	12 –15 leaves in 70 ml undiluted sample
Monitored parameters	The number of leaves is counted and the appearance of the leaves is evaluated (chlorosis, necrosis) at least three times during the test; growth inhibition EL(effective loading) in %, diluted O ₂ (at the begin of the test O ₂ >7.5 mg.l ⁻¹)
Other conditions	No aeration

Z-Medium was used as the nutrient solution [22, 23] and prepared in accordance with the instructions from its supplier (Culture Collection of Autotrophic Organisms - CCALA, Třeboň, the Czech Republic).

Test of the growth inhibition of the root of higher plant (*Sinapis alba*)

The effect of water on germination of seeds and the growth of roots of *Sinapis alba* in the initial development phases is tested. The test consists of the cultivation of seeds on pads soaked in the solutions of the sample under test and comparison with the control (seeds growing on a pad soaked in reconstituted water) [24].

Table 3: Conditions for the test of *Sinapis alba* growth inhibition

Test organism	<i>Sinapis alba</i> (Brassicales, Brassicaceae)
Test parameters	ochre yellow, size 1.5 – 2 mm, 30 seeds in Petri dish (glass, size 120 mm x 20 mm), covered with parafilm, 10 ml sample, 72 hours - exposure period
Temperature, lighting	20 °C ± 1 °C, incubator TS 606 CZ/2-Var (WTW, Germany), in the dark
Control sample	Reconstituted water
Validity of the test	Germination in control sample = 97.9 % (limit ≥ 90 %)
Reference substance	K ₂ Cr ₂ O ₇ , IC _{50, 72 hours} = 35.75 mg.l ⁻¹ (limit 4.1 – 85 mg.l ⁻¹)
Measuring root length	Steel calibrated measuring instrument
Preliminary test	30 seeds on the filter paper soaked in 10 ml of the undiluted sample / under the same control (reconstituted water) conditions
Monitored response	Root growth inhibition compared to control, IL (inhibition loading)

The reconstituted water is prepared from the solutions and according to the procedure in the standard STN 83 8303 [24].

Processing the results: The software STATISTICA (Version 10, StatSoft Company, Tulsa, USA).

Results and discussion

Test of growth of *Lemna minor L.*, as a representative of freshwater vascular plants, allows simple studies of time dependence on toxicity of substances in the aquatic environment. *Lemna minor L.*, together with other representatives of *Lemnaceae*, is an attractive test organism – not only due to its important ecological functions (source of food for birds and fish, stand for invertebrates), but also to its widespread occurrence. Plants are easily cultivated and manipulated; they have a high rate of growth under laboratory conditions and are very sensitive to different pollutants. Even if *Lemna minor L.* plants are very small, their leaves are big enough and macroscopically easily identified. It enables non-destructive repeated measurements of these model plants in testing [25]. A lot of publications using phytotoxic effect of *Sinapis alba* seed [10, 20, 26 – 29] in relation to the toxicity of metals are known. For this reason we assessed sensitivity of these test organisms in the process of toxicity determination in comparison with easily accessible seeds of higher cultural plant *Sinapis alba*, with the focus on the influence of origin of oil contaminating surface water in model samples.

Assessment of the preliminary test of the growth inhibition (stimulation) of common duckweed (*Lemna minor*)

The results of the preliminary test are shown in Table 4. Basic statistical characteristics. It follows from the results that the highest determined inhibition of 44.15 % was in water contaminated with the mineral oil and the lowest one of 29.42 % was in surface water contaminated with synthetic oil [21]. The change of the content of dissolved oxygen in samples and in control is shown in Table 5. Decrease of oxygen at the end of the test was of 9.3 % in control and in the interval of 14.3 – 24.7 % in samples.

Table 4: Basic statistical characteristics of the preliminary test

Sample oil	NES		EL, %		Number of repetition
	g.l ⁻¹ *	SD	Average	SD	
Synthetic	0.68	0.14	29.40	1.81	4
Mineral	0.72	0.13	44.15	5.97	4
Vegetable	0.75	0.11	38.56	7.01	4

Note. SD - Standard deviation, * - average

Table 5: Monitored parameters dissolved oxygen

	Dissolved oxygen* [mg.l ⁻¹] in samples	
	Start	End
Control	8.60	7.80
Synthetic oil	8.50	6.40
Mineral oil	8.40	7.20
Vegetable oil	8.50	6.80

Note: * - average

From the point of view of oil origin, the test organism *Lemna minor* was the most sensitive to the presence of mineral oil in the model sample with the inhibition of 44.15 %. Vegetable oil had higher inhibition effect (38.56 %) than the synthetic oil with the inhibition of 29.40 %. At the end of the test, signs of initial necrosis of leaves were observed in all samples.

Forth et al. [30] and Redmann et al. [31] tested toxicity of petroleum (mineral) oils in water samples using the standard aquatic toxicity tests and observed changes in the size of oil droplets, too. At the beginning of the test the average droplet size was 5-10 µm (a few were > 30 µm) and after 96 hours of testing, that size was reduced to 3-5 µm. This data provides significant information for measurements, which were important for determining the effects of oils on the aquatic organisms that were used in these aquatic tests. We suppose that differences in toxicity of individual oils in model samples were caused by the differences in physical and chemical parameters (Tab. 1), but also by their biological degradability, as presented in the monograph [30]. Determined inhibition corresponds in the following way: biodegradability of mineral oil of 92.0 % with EL of 29.40 %; vegetable oil with biodegradability of 61.9 % with of 38.56 % and mineral (petroleum) oil with the lowest determined biodegradability of 33.0 % and inhibition value of 44.15 %. It is a semichronic exposure, because immediate effect of introducing organism into the test is involved, as well as long-lasting influence, which is demonstrated in the growth inhibition of new generations. We consider this test to be sensitive and suitable, as declared also by Hubálek et al. [29] in their study of oil contaminated samples.

Assessment of the test of growth inhibition of higher plant (*Sinapis alba*) root

It was found from the preliminary test (Table 6) that the highest inhibition loading of 39.95 % was determined in the sample of surface water contaminated with the synthetic oil. There was no significant difference between the values in the samples with vegetable oil and mineral oil. Based on the preliminary test results (inhibition of root growth $\geq 30\%$ and $< 50\%$ inhibition [24]) further testing was not required. The effect of origin of oil on test organism of *Sinapis alba* seeds was not considerably confirmed. Neither the size of oil droplets, nor other indicators (Table 1, or biodegradability [32]) did not influence the inhibition results in model samples to such an extent like in the case of aquatic test of *Lemna minor* effective loading.

Table 6: Basic statistical characteristics of the preliminary test

Sample oil	NES		IL, %		Number of repetition
	g.l ⁻¹ *	SD	Average	Standard deviation	
Synthetic	0.64	0.18	39.55	2.43	4
Mineral	0.69	0.15	32.37	1.27	4
Vegetable	0.78	0.10	32.87	3.93	4

Note: SD - Standard deviation, * - average

Conclusions

The aim of the paper was to provide information on sensitivity of toxicity aquatic test using test organism *Lemna minor* and terrestrial test of growth inhibition of root of *Sinapis alba* seed and, at the same time, to assess influence of oil origin to toxicity. It was found out experimentally that inhibitory effect on test organisms in all models samples with some differences. In this case, the most toxic effect of mineral oil with the effective loading of 44.15 % was observed. The effect of oil origin was not statistically significant when we were testing toxicity by terrestrial test on seeds of *Sinapis alba*. Therefore it is recommended and well-founded to use the test of growth inhibition of common duckweed (*Lemna minor*) to test toxicity of oils as contaminants, especially of the aquatic environment. Determination of toxicity is an important indicator in environmental risk assessment, as well as in safe use of oils in practice. In many cases there is no determination of ecotoxicity in safety data sheets.

Acknowledgment

This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract No. APVV-16-0326 (70 %) and Slovak Grant Agency VEGA 1/0377/17 (30 %).

References

1. Mitterpach, J., Hroncová, E., Ladomerský, J., Balco, K. Environmental evaluation of grey cast iron via life cycle assessment. Journal of Cleaner Production. 148, 324 – 335 (2017).
2. Hrdlička, L., Šrámková, P., Prousek, J., Kronek, J. Environmental toxicity study of poly(2-oxazoline)s. Chemical Papers. 1 – 5 (2018).
3. Dubcová, M., Škultétyová, I., Trošanová, M., Csicsaiová, R. Energy recovery of the Sludge from Wastewater Treatment Plant and its impact on the Environment. Waste Forum. 5, 388 – 393 (2017).
4. Mitterpach, J., Hroncová, E., Ladomerský, J., Balco, K. Identification of significant impact of silicon foundry sands mining on LCIA. Sustainability. 7, 16408 – 16421 (2015).

5. Mitterpach, J., Samešová, D., Ollerová, H., Zacharová, A., Vanek, M. The environmental footprint of the wood processing company. International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. 1(4), 547 – 554 (2015).
6. Water protection against petroleum substances. Plants for handling of petroleum matters and their storage (STN 75 34 – 15:1992)
7. Samešová, D., Ledomerský, J. Occurrence and Assessment of Oil Substances in Surface Water. *J Životné Prostredie*. 40, 84 – 87 (2006).
8. Kučera, M., Aleš, Z. Morphology Analysis of Friction Particles Generated in Tractor Transmission Oils. *Acta Technologica Agriculturae*. 20, 57 – 62 (2017)
9. Muchová, Z. et al. 2008. Hodnotenie surovín a potravín rastlinného pôvodu. Nitra: Slovenská poľnohospodárska univerzita vo Vydavateľstve SPU. 217 p. (2008).
10. Kokkali, V., Delft, W. Overview of commercially available bioassays for assessing chemical toxicity in aqueous samples. *Trends in Analytical Chemistry*. 61, 133 – 155 (2014).
11. Lewis, M., Pryor, R. Toxicities of oils, dispersants and dispersed oils to algae and aquatic plants: review and database value to resource sustainability. *Environment Pollution*. 180, 345 – 367 (2013).
12. Bejarano, A.C., Clark, J.R., Coelho, G.M. Issues and challenges with oil toxicity data and implications for their use in decision making: A quantitative review. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 33, 732 – 742 (2014).
13. Redman, A. D., Parkerton, T. F. Guidance for improving comparability and relevance of oil toxicity tests. *Marine Pollution Bulletin*. 98, 156 – 170 (2015).
14. Echols, B.S., Smith, A., Gardinali, P. et al.: An Evaluation of Select Test Variables Potentially Affecting Acute Oil Toxicity. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 70, 392 – 405 (2016).
15. Singer, M. M. et al. Standardization of the Preparation and Quantitation of Water-accommodated Fractions of Petroleum for Toxicity Testing. *Marine Pollution Bulletin*. 40, 1007 – 1016 (2000).
16. Božek, M.; Dvořák, J.; Božek, F.; et al. Sediments contaminated by non-polar extractable substances and health risks. Recent Researches in Environment, Energy Planning and Pollution - Proc. of the 5th WSEAS Int. Conf. on Renewable Energy Sources, RES'11. EPES'11. WWAI'11 (2011).
17. SR Government Regulation 269/2010 Coll. which stipulates criteria for achieving good water balance
18. STN 83 0530-36. Chemical and physical analysis of surface water. Determination of crude oil and oil substances (1981).
19. Naumann, B., Eberius, M., Appenroth, K. Growth rate based dose–response relationships and EC-values of ten heavy metals using the duckweed growth inhibition test (ISO 20079) with *Lemna minor* L. clone St. *Journal of Plant Physiology*. 164, 1656 – 1664 (2007).
20. Fargašová, A. Ecotoxicological bioassays. Publishing Perspekt, Bratislava. 32-38 (2009).
21. Water quality. Determination of the toxic effect of water constituents and waste water on duckweed (*Lemna minor*). Duckweed growth inhibition test (ISO 20079:2008) (2008).
22. Andersen, R.A. Algal culturing techniques. Elsevier, Amsterdam. p 578 (2005).
23. Staub R. Ernährungphysiologisch-autökologische Untersuchung an den planktonischen Blaualge *Oscillatoria rubescens* DC. Buchdruckerei Birkhäuser AG, Basel. p 122 (1961).
24. Testing of dangerous properties of wastes. Ecotoxicity. Acute toxicity tests on aquatic organisms and growth inhibition tests of algae and higher cultivated plants (STN 83 8303:1999) (1999).
25. Drost W., Matzke M., Backhaus, T. Heavy metal toxicity to *Lemna minor*: studies on the time dependence of growth inhibition and the recovery after exposure. *Chemosphere*. 67, 36 – 43 (2007).
26. Fargašová, A. Phytotoxic Effects of Cd, Zn, Pb, Cu and Fe on *Sinapis Alba* L. Seedlings and their Accumulation in Roots and Shoots. *Biologia Plantarum*. 44, 471 – 473 (2001).

27. Leitgib, L., Kálmán, J., Gruiz, K. Comparison of bioassays by testing whole soil and their water extract from contaminated sites, *Chemosphere*. 66, 428 – 434 (2007).
28. Kuramshina, Z.M., Smirnova, Y.V., Khairullin, R.M. Cadmium and Nickel Toxicity for *Sinapis alba* Plants Inoculated with Endophytic Strains of *Bacillus subtilis*. *Russian Journal of Plant Physiology*. 65, 269 – 277 (2018).
29. Hubálek, T., Vosáhlová, S., Matějů, V., Kováčová, N., Novotný, C. Ecotoxicity Monitoring of Hydrocarbon-Contaminated Soil During Bioremediation: A Case Study. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 52, 1 – 7 (2007).
30. Forth, H.P., Mitchelmore, C.L., Morris, J.M., Lay, C.R., Lipton, J. Characterization of dissolved and particulate phases of water accommodated fractions used to conduct aquatic toxicity testing in support of the Deepwater Horizon natural resource damage assessment. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 9999, 1 – 13 (2017).
31. Redman, A., Butcher, J.D., Letinsky, J., Parkerton, T.F. Investigating the role of dissolved and droplet oil in aquatic toxicity using dispersed and passive dosing systems. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 36, 1020 – 1028 (2017).
32. Samešová, D., Hybská, H. Výskum environmentálnych impaktov ropných látok v prírodnom prostredí. Technická univerzita vo Zvolene. 98 p. (2011).

Testovanie toxicity vody kontaminovanej olejmi

Helena HYBSKÁ, Ivana KNAPOVÁ, Jarmila FIALOVÁ, Darina VEVERKOVÁ

Department of Environmental Engineering, Faculty of Ecology and Environmental Sciences, Technical University in Zvolen, Zvolen 960 01, Slovakia, e-mail: hybska@tuzvo.sk

Súhrn

Oleje rôzneho pôvodu a využitia patria medzi časté znečistňujúce látky životného prostredia, predovšetkým vodného prostredia. Pri odhadovaní miery rizika vplyvu kontaminantov ako environmentálnych prvkov by mali byť chemické metódy doplnené biologickými a toxikologickými skúškami. Článok sa zaobráva posúdením toxicity olejov pomocou terestrického a akvatického testu v modelových vzorkách povrchovej vody kontaminovanej olejmi a citlivosťou testu vo vzťahu k pôvodu oleja (minerálny, rastlinný a syntetický olej). Experimentálne sa zistila zvýšená citlosť testovacích organizmov *Lemna minor* na oleje ako kontaminanty v modelových vzorkách. Potvrdil sa vplyv pôvodu oleja na toxicitu vodného prostredia. V teste inhibície rastu koreňa *Sinapis alba* vplyv pôvodu nebol signifikantný a vzorky v predbežnom teste boli negatívne.

Kľúčové slová: olej, povrchová voda, terestrický test, akvatický test, kontaminácia, toxicita

Thermal Desorption of Pretreated Acid Tar

Anna BOHERS, Emília HRONCOVÁ, Juraj LADOMERSKÝ

Department of Environmental Management, Faculty of Natural Sciences, Matej Bel University in Banská Bystrica, Tajovského 55, 974 01 Banská Bystrica, Slovakia,
e-mail: anna.bohers@umb.sk, emilia.hroncova@umb.sk, juraj.ladomersky@umb.sk

Abstract

Acid sludge is an industrial waste generated during petroleum oils refining with chemical agents, especially sulfuric acid. It is toxic, cancer-causing, teratogenic, mutagenic and it is classified as hazardous waste. 30 years ago acid sludge was placed in pre-excavated pitches without any security measures against its penetration into the environment. It is urgent to eliminate this kind of waste with appropriate technology. Thermal desorption has been chosen as possible option of its processing, which uses oxygen-free heat treatment to reduce emissions to as low level as possible. Tests on the thermal desorption unit were performed to indicate the technology effectiveness during acid sludge processing and the change in weight of the before stabilized waste in relation to the desorbed matrix as residual material after the processing. The secondary objective during acid tar processing was to obtain different samples of oil fractions at different temperature-pressure conditions.

Keywords: acid tar, thermal desorption, acid sludge stabilization.

Introduction

Acid tar is waste generated between 1964 and 1984 – period of industrial production, when its impact to the environment was not considered what was related to complete lack of environmental policies and legislation at European level. Therefore, the emphasis was not placed on waste management methods. That is the reason why this hazardous waste was placed in pre-excavated pitches without any consideration of possible negative future consequences to the environment. This is also the case of environmental contamination by acid tar in Predajná in Slovakia caused by a former refinery-petrochemical plant, whose activity was oil processing by sulfonation and adsorption technologies in order to produce lubricating and special oils, synthetic detergents and special white oils for cosmetic and medical purposes. Waste in this locality was deposited in two disposal sites – acid tar lagoons. The depth of lagoons is from 4 to 10 m and total amount of deposited waste is 160 000 m³ with total lagoon surface 229 211 m².



Figure 1: Acid Tar Lagoon in Predajná. Source: Authors

The complex chemical composition of acid sludge, their ability to change properties and composition under the influence of external factors does not allow to create universal methods of their processing. On the other hand, acid sludge can be considered a powerful source of secondary raw materials for various useful products¹.



Figure 2: Acid Tar Lagoon in Predajná. Source: Authors

The chemical composition of acid tar from each individual process differs significantly owing to the different starting material and final product. Therefore the chemical characteristics of acid tar cannot be closely specified. However, the basic characteristics of acid tar remain similar across the three major processes. Acid tar is a complex mixture of hydrocarbon, sulphuric acid, water and a various range of co-disposed materials. The chemicals inside acid tar can be grouped into the following categories: aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, phenols, metals, organic acids, sulphonated hydrocarbons, and gases such as hydrogen sulphide, sulphur dioxide and methane. Disturbed acid tars may thus give rise to significant odour problems.

The typical major contaminants found within acid tar are polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), petroleum hydrocarbons, phenols, benzene, toluene, xylene (BTEX), acid, heavy metals and sulphate, all of which can cause environmental problems if they migrate into the surrounding soil and groundwater environment. Air pollution may be caused by both volatile organic compounds (VOCs), sulphur dioxide, and dusts from the weathering of exposed acid tar surfaces².

Due to their high acidity, none of tested methods for their remediation and therefore removal have yet been verified. Therefore, for their treatment a thermal process without the presence of oxygen has been chosen. The term „thermal method of waste recovery“ or in wider terms „thermal methods of waste management“ (application of thermal treatment, recovery and disposal of waste) may be applied to those techniques in which the waste is treated with a temperature that is above its thermal stability³.

That is the reason why thermal desorption was chosen as a technological process which represents an innovative treatment technology where the contaminated soil is extracted, sorted, heated to release the petroleum component from the soil⁴. By heating the contaminated medium, water and organic components are released, which are separated from the solid matrix by the transporting gas or vacuum system for later processing or disposal⁵. Innovative technologies are defined as alternative treatment technologies that have a limited number of applications and limited data on cost and performance. Innovative technologies have the potential for providing more cost-effective and reliable alternatives for clean-up, or may offer a solution to an environmental problem historically considered impossible to treat⁶.

Within studying suitability for acid sludge remediation, thermal desorption technology has been chosen also for reasons not least the most important: the economy. Baker et al. present three case studies, showing that thermal remediation utilizing In Situ Thermal Desorption (ISTD) is often less expensive than alternatives⁷.

Various residuals are always generated as part of the thermal desorption process, regardless of the type. Some of these are non-hazardous whereas others are likely to be hazardous i.e. the condensed, concentrated liquid form of the desorbed contaminants. Other typical wastes resulting from thermal desorption processes include over-sized materials, spent carbon, condensed water, process water, treated solid waste material, dusts from particulate control systems, used filters and catalysts⁸. Our experiment was focused on following outcomes:

- treated solid waste material as desorbed matrix and
- condensed, concentrated liquid form as oil fraction.

The motivation of the experiment consisted of establishing the effectiveness of thermal desorption technology in relation to the mass balance of outgoing material – material which leaves the drum after processing – oil fraction and desorbed matrix.

Incoming material present a sample of acid sludge with its characteristics of high acidity and high volume of aqueous part. To achieve pH and aqueous phase volume decrease, acid sludge sample has been pre-treated with 4% CaO. In this way a plastic mass from sludgy material has been achieved. Obtained mass was entered into the rotary dryer and consequently it was processed.

Experimental part

The experiment was primarily aimed on the feasibility of thermal desorption of acid tar in order to obtain a liquid fraction containing an oil component. Subsequent experiments will be focused on chemical analysis of products obtained after thermal desorption of acid tar.

Material

The main material represented the **sample of acid tar** taken from 1 m depth and 2 m distance from the shore of the lagoon. In order to ensure the sludge in most conspicuous consistency possible, the aqueous phase was removed on the sampling point. The samples have been poured into five plastic drums with a capacity of 10 l and subsequently transferred to the laboratory. One liter have been analysed in order to obtain data about the level of representation of selected pollutants.

Table 4: Acid tar analyses. Source: Authors

POLLUTANT	MEASURED VALUES
Sb	<5,0 mg/kg
As	<5,0 mg/kg
Pb	23,1 mg/kg
Cd	<1 mg/kg
Cr	5,26 mg/kg
Co	1 mg/kg
Ni	1,90 mg/kg
Hg	0,40 mg/kg
PAH	228 mg/kg
Cl	0,05 %
S	3,75 % (m/m)

The process was done on AVA Thermal Desorption Laboratory Unit (Dekonta Plc., Slany, Czech Republic).



Figure 3: AVA Thermal Desorption Laboratory Unit. Source: Authors

The facility consists of the following components:

- vacuum rotary dryer feeded by waste where the desorption takes place under the influence of heat. Gross volume of the unit is 140 l however working volume represent 90 l. Maximum temperature thermal oil is 400 °C. Dryer is made of carbon steel and material mixing shovels inside the dryer is made of hard metal alloy. The unit include the items: vacuum-tight inlet and outlet flap, vapour filter with filter elements, measuring device for temperature and pressure, steel support and insulation,
- associated facility unit comprising of heat exchanging device, vacuum pump, activated carbon filter, miscellaneous small parts (mountings, fittings, instrumentation, etc.) and pipeline construction, assembling, carbon steel framework, insulation completely assembled, including all necessary piping and
- thermal oil heating unit.

As the solidification/neutralisation means 4 % **CaO** was used.

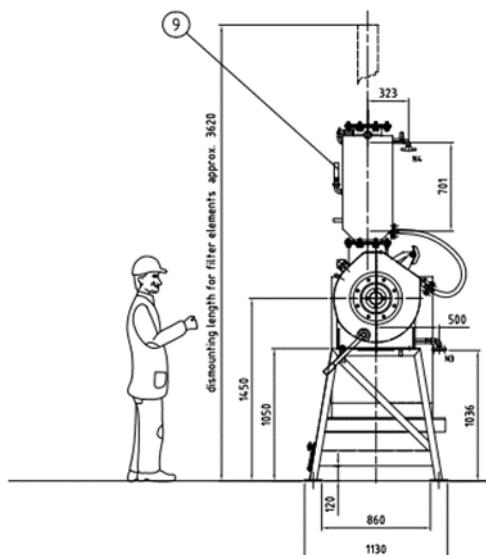


Figure 4: Rotary Dryer Profile Section⁹

Procedure in the laboratory

At the beginning of the procedure the sample had a weight of 35.12 kg.

Solidification/neutralisation

Solidification/neutralisation was ensured by mean of 4% CaO in quantity of 1.61 kg. CaO have been mixed into the waste by a hand-held electric mixer in time interval of 10 min. In addition to the extrusion of the aqueous phase in quantity 2.72 kg, addition of CaO caused as well an increase in temperature from the original 25 °C which represented a temperature of the sludge without CaO at 43 °C. 32.4 kg of the sludge weight remained and its consistency changed into the plastic. Also, the pH was increased from the original value of 2 to the value of 12.86.

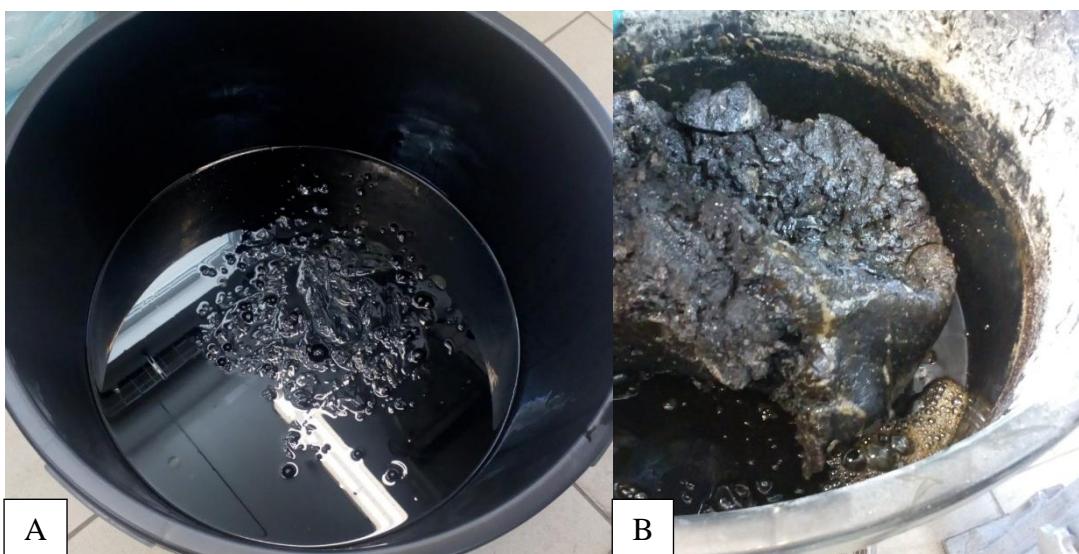


Figure 5: Acid Sludge Consistency before (A) and after (B) Solidification/Neutralisation.
Source: Authors

At this stage the solidified sample (Fig. 5, B) was ready to undergo the following stages of processing. This consisted in two basic stages: in heating the material to evaporate the organic constituents and in the condensation and subsequent collection of the liquid oil phase. At the very end of the process desorbed matrix have been withdrawn.

Thermal desorption

Within setting the conditions for the thermal desorption process, pressure was first set to the desired initial value of 800 mbar. Once this has been achieved, the temperature setting process began to reach the required value of 240 °C, which is a relatively elevated temperature. This procedure was chosen in order to evaporate the water phase as quickly as possible at the beginning of the process. Subsequently, the pressure could be reduced to 100 mbar and the jacket temperature to less than 200 °C. At this stage, the sample was obtained with the lowest possible proportion of the aqueous phase, and the process of thermal desorption began with the vision of obtaining the oil fraction as the outlet from the condensing unit of the technology, into which vaporized components enter from the dryer.

Condensation

Condensation occurs when the cooling water temperature does not exceed the boiling point of condensed vapour.



Figure 6: Part of Thermal Desorption Technology - Condensing Unit and Collection of Compounds in Liquid Phase. Source: Authors

During thermal desorption, the temperature-pressure conditions were changed, while 5 samples were taken to obtain 5 different oil fractions.

Results and discussion

The whole thermal desorption process with 5 samples taken are shown in the figure below.

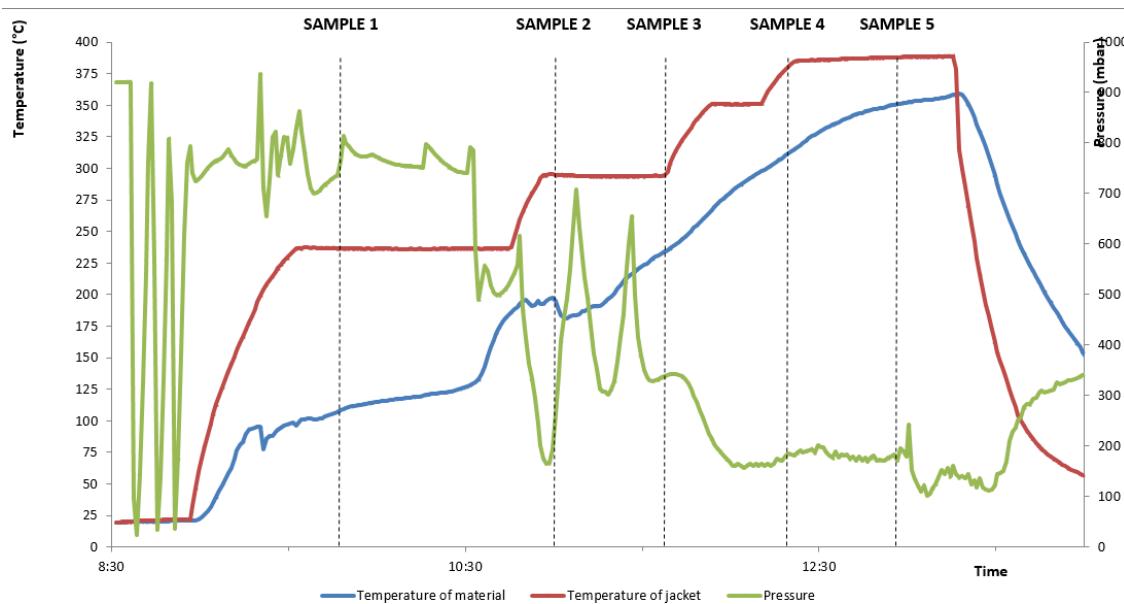


Figure 7: Thermal Desorption Process with Five Sampling Conditions. Source: Authors

The graph in Fig. 7 shows that before thermal desorption itself it was necessary to prepare the environment in the rotary dryer and thus to expel oxygen with nitrogen, which was associated with considerable pressure fluctuations in the rotary dryer in a short time. 20 minutes from the rotary dryer activation pressure fluctuation between minimum value of 24 mbar and maximum value of 920 mbar occurred. The temperature pressure fluctuation was performed three times and 25 minutes from the activation at the pressure of 793 mbar the rotary dryer was prepared to process the material. At this time and pressure conditions, a rapid increase in the jacket temperature was triggered.

Within 33 minutes, the heating jacked temperature increased from 21 °C to 236 °C. This temperature was stabilised in two hours and 17 minutes from rotary dryer activation. Temperature increase of the heating jacked over this time interval - in the course of two hours and 17 minutes, caused a gradual increase in temperature of the sample in the rotary dryer. This rapid temperature rise in the first desorption step was chosen in order to evaporate as much of aqueous phase as possible what is important from two points of view: to obtain the highest quality of the oil phase at the outlet of the condensing unit and due to the fact that the presence of water causes the need for increased heating with which the operating costs are related, especially during long-term operation.

As the aqueous outputs, single samples of the oil fraction have been obtained by condensation of those components which had relevant boiling points. Outputs from the condensing unit - the oil fraction and the waste water were discharged at intervals that were determined based on the temperature of the waste material inside the rotary dryer.

Table 2: Mass balance of acid tar products obtained after thermal desorption process.
Source: Authors

Physical state	Sample	Waste temperature in rotary dryer (°c)	Sample weight (kg)
Liquid fraction	N. 1	107	4,62
	N. 2	196	1,78
	N. 3	234	0,14
	N. 4	310	0,30
	N. 5	351	1,18
Solid fraction	N. 6	**	14,4
Gas fraction*	N. 7	**	9,98

* the value of sample weight have been derived

** in the given case the temperature have not been determined

It is demonstrated that the first sample has the highest mass value, what is the consequence of the before set procedure – rapid temperature increase before desorption itself.

This effect is possible to observe also visually - at the volume and colour of the solution (Figure 8). The sample was taken, at the waste temperature in the rotary dryer was 107 °C, a little elevated than the boiling temperature of the waster 100 °C. It is shown that the volume is the highest and the solution colour is the brightest among all 5 samples.



Figure 8: Sample N. 1. Source: Authors

When the water fraction has been removed, all other samples had been characterized by lower volume and dark colour, what represent the presence of concentrated oil fraction (Figure 9).

As the solid output, desorbed matrix has been obtained (Figure 10). The efficiency of the process consisted of mass and weight reduction after the process. The input material had a weight of 32.4 kg. Through the process of thermal desorption it was possible to reduce the waste to the weight of 14.4 kg with its consistency of cinder conglomerates.

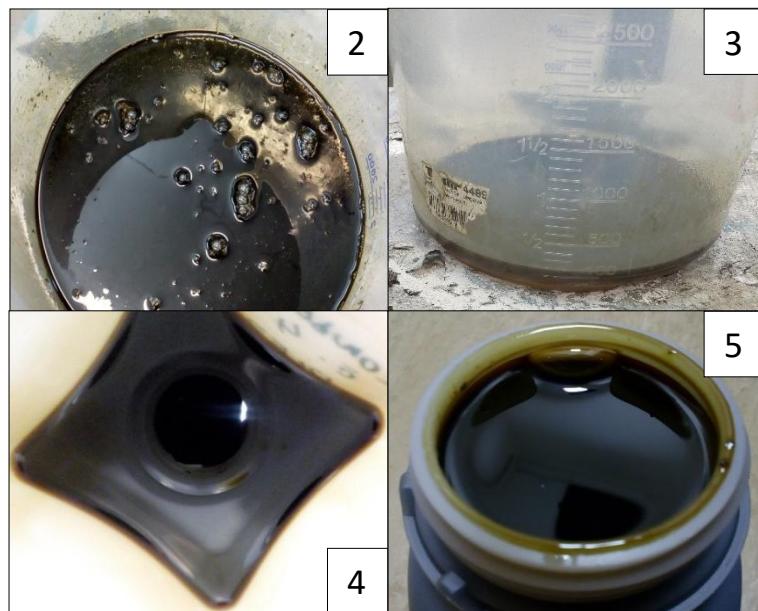


Figure 9: Samples N. 2, 3, 4 and 5. Source: Authors



Figure 10: Desorbed Matrix. Source: Authors

Conclusions

Processing of acid tar sample has been tested on AVA Thermal Desorption Unit with the scope to assess the technology efficiency in obtaining oil fraction and desorbed matrix for application of further research focused on chemical composition.

The sample of acid tar was taken from one point – 2 m distance from the coast and from 1 m depth.

The sample was pre-treated through 4 % CaO in order to remove the water in as much content as possible and to reduce waste acidity. Results of measured mass balance of before set outcomes provide us with verification that through tested technology it was possible to remove from 35.12 kg of acid tar 2.72 kg of water which represent 7.75 % of aqueous phase.

Subsequently the pre-treated material was processed through thermal desorption. At the beginning of the process a sudden increase in temperature was performed, through which the primary objective – to remove as much water as possible at the beginning of the process has been achieved. The consequence of this process was demonstrated on the first sample containing the highest quantity of the water which was proved by the brightest colour and it was characterized by the highest volume among all 5 samples taken during whole the process.

Through chosen procedure it was possible to obtain 5 samples of the oil fraction and the desorbed matrix with reduced mass volume to the value from 32.4 kg to 14.4 kg.

In relation to the follow-up activities it is possible to note, that through tested procedure on thermal desorption unit it was possible to obtain from the hazardous acid tarry waste the oil fraction and the desorbed matrix in sufficient quantity for performing chemical composition analyses under the subsequent research.

Acknowledgment

This work was supported by the Slovak Grant Agency KEGA under contract No. 030UMB-4/2017 "Educational Centre for Integrated Safety" and by societies Dekonta Ltd., Slovakia and Dekonta Plc., Slaný, Czech Republic.

References

1. Nikitina A.A., Belyaeva A.S., Movsumzade E.M., Kunakova R.V., Lapidus A.L.: *DGMK Conference: Reducing the Carbon Footprint of Fuels and Petrochemicals, Berlin, 8 – 10 Oct. 2012*, Book of Abstracts, p. 247 – 252.
2. Talbot S., Lawson N., Smith C.: 'The Creature Lurks Within?' Restoring Acid Tar Lagoons Sustainable Brownfield Regeneration. 2002. p. 237 – 262
3. Ledomerský J., Hroncová E., Samešová D., Badida M.: *Odpadové inžinierstvo - Environmentálne vhodné energetické zhodnocovanie odpadov*. Technická univerzita vo Zvolene, Zvolen 2011.
4. Khan F.I., Husain T., Hejazi R.: An overview and analysis of site remediation technologies. *J. Environ. Manage.* 2004;71(2):95-122. doi:10.1016/j.jenvman.2004.02.003.
5. Frankovská J., Kordík J., Slaninka I., Jurkovič Ľ., Greif V., Šottník P., Dananaj I., Mikita S., Dercová K., Jánová V.: *Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží*. Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava 2010.
6. U.S. Environmental Protection Agency: Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report, EPA-542-R-07-012 (U.S. EPA 2007).
7. TerraTherm, Inc.: A Description of the Mechanisms of In-Situ Thermal Destruction (ISTD) Reactions (Nov. 2002). TerraTherm, Massachusetts 2018. <http://www.terratherm.com/>. Downloaded October 12, 2017.
8. Environment Agency *Guidelines for Treating Waste by Thermal Desorption* (Bristol) 2012, 38.
9. Dekonta, a.s.: Layout plan 1:20. HTC 140., 2008.

Termická desorpcia predupravených kyslých ropných kalov

Anna BOHERS, Emília HRONCOVÁ, Juraj LADOMERSKÝ

Katedra životného prostredia, Fakulta prírodných vied Univerzita Mateja Bela v Banskej Bystrici,
Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica,
e-mail: anna.bohers@umb.sk, emilia.hroncova@umb.sk, juraj.ladomersky@umb.sk

Súhrn

Kyslé ropné kaly predstavujú priemyselný odpad, ktorý vzniká pri rafinácii ropy chemickými činidlami, najmä kyselinou sírovou. Sú toxické, rakovinotvorné, teratogénne, mutagénne a sú klasifikované ako nebezpečný odpad. Tento bol pred tridsiatimi rokmi umiestňovaný do vyhĺbených jám bez akýchkoľvek bezpečnostných opatrení voči ich prenikaniu do životného prostredia. Je naliehavé tento druh odpadu odstrániť, a to vhodným technologickým prístupom. Pre zníženie emisií na čo najnižšiu úroveň ako možná alternatíva na otestovanie vhodnosti spracovania bola zvolená technológia termickej desorpcie, ktorej princíp spočíva v tepelnom spracovaní materiálu bez prítomnosti kyslíka. Testy uskutočnené na jednotke termickej desorpcie boli vykonané za účelom poukázania na zmenu hmotnosti predupraveného odpadu pred procesom termickej desorpcie so vzhľadom na desorbovanú matricu získanú po jeho ukončení. Súčasne, cieľom testov bolo účelové nastavenie podmienok termickej desorpcie tak, aby bola získaná olejová frakcia ako jeden z výstupov po ukončení procesu. Kvôli presnejšiemu obrazu o chemickom zložení jednotlivých vzoriek olejovej frakcie bol uskutočnený odber vzoriek v piatich rôznych teplotnotlakových podmienkach, ktoré v nasledujúcom kroku výskumu podajú informáciu o zastúpení jednotlivých znečistujúcich látok vo vzorkách a teda mieru súladu ich zloženia s príslušnými právnymi predpismi o palivách.

Kľúčové slová: kyslý ropný kal, termická desorpcia, stabilizácia kyslých kalov

Změny nernstovského potenciometrického chování stříbrné a stříbrné amalgámové elektrody během iontoměničových úprav vody

**Ladislav NOVOTNÝ, Abraham KABUTEY, Renáta PETRÁNKOVÁ,
Petr LANGÁŠEK**

*Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice 2,
e-mail: nvt.l@seznam.cz*

Souhrn

Práce popsala výsledky změn nernstovského potenciometrického chování stříbrné (SE) a pevné stříbrné amalgámové (PSAE) elektrody během iontoměničových úprav vody vč. jejich předúprav. Po přídavku AgNO_3 do sledované posloupnosti vzorků vody byly změřeny průběhu potenciálu E vs. Vi pro SE a PSAE. Na rozdíl od SE poskytla PSAE přijatelně reprodukovatelné výsledky, využitelné pro další výzkum i praxi například v oblasti sledování úpravy vod.

Klíčová slova: potenciometrie, stříbrná elektroda, stříbrná amalgámová elektroda, úprava vod, iontoměniče

Úvod

Mezi nejvýznamnější přednosti potenciometrie v oblasti vodního a odpadového hospodářství například při sledování pH nebo obsahu kovů je její relativní jednoduchost, dostupnost a operativní využitelnost¹⁻³. O nové poznatky s jejím využitím je proto trvalý zájem, zejména mohou-li být dříve nebo později uplatněny i v běžných (provozních) podmínkách. Způsobů čištění vod a kontrolních postupů je celá řada. Pomineme-li laboratorní rozbory, bývá pro kontrolní účely zejména u „čistých“ vod nejčastěji užívána konduktometrie¹⁻³. Obecně vzato lze říci, že v principu jde při sledování procesu úprav vody kontrolním systémem zejména o vývojový diagram v posloupnosti jednotlivých čisticích kroků při přechodu od vzorku z jednoho čisticího kroku ke vzorku z kroku následujícího. Pokud je charakter takového diagramu dostatečně výrazný a opakovatelný, stojí kontrolní systém za další pozornost výzkumu. Tím spíše, že použité postupy čištění vod mohou být zvláště u již poměrně čistých vod doprovázeny uvolňováním relativně stopových množství látek, na něž je určitá jedna kontrolní metoda – byť jinak široce využitelná – málo citlivá. Záleží-li na tom, bývá v takových případech doporučováno využití dvou kontrolních metod (systémů) fungujících na vzájemně nezávislých principech.

Taková situace může nastávat například při úpravě resp. dočišťování vod s využitím organických iontoměničů. Stopy z kolon, které se mohou uvolňovat zejm. při náročnějším režimu čištění probíhajícím po dlouhou dobu, mohou být málo polárními látkami s nízkou nebo nevyhovující detekční konduktometrickou citlivostí. Pro takové účely bylo proto nedávno navrženo^{4,5} vyzkoušet chování upravených modifikovaných nových typů pevných amalgámových elektrod^{6,4} během uplynulých 20 let úspěšně zavedených ve voltametrii⁸⁻¹⁵ a dosud jen ojediněle testovaných též v oblasti potenciometrie^{4,16}.

Experimentální část

Potenciometrická měření byla prováděna v obvodu tvořeném měrnou stříbrnou nebo stříbrnou amalgámovou elektrodou, referentní Ag/AgCl (3M KCl) elektrodou se solným můstkem 0,1 M KNO_3 (Elektrochemické detektory, s.r.o., Turnov, Česká republika) a voltmetrem BM 551 (Laboratorní přístroje, Praha, Česká republika) použitý v režimu přesnosti $\pm 1 \text{ mV}$ s připojeným potenciometrickým modulem znázorněným v cit.^{17,18}. Elektrody byly zasunuty do stojanu a nádobky počítacového Eco-Tribo Polarografu (Eco-Trend Plus s.r.o., Praha, Česká republika) v sestavě dle cit.¹⁹⁻²¹. Měrná stříbrná

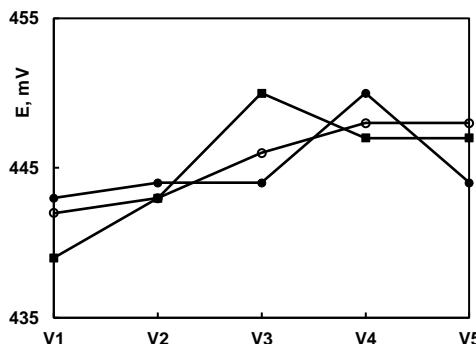
elektroda SE měla podobu disku o průměru cca 0,6 mm, který byl vytvořen zabroušením stříbrného drátu v plastovém obalu. Byla leštěná pomocí emulze aluminy 0,3 µm (Elektrochemické detektory, s.r.o., Turnov, Česká republika). Pevná stříbrná amalgámová elektroda PSAE v plastové špičce od mikropipety, angl. „plastic tip“^{6,14} (podobně jako dříve „plastic tip“ rtuťové²²) čili PT-PSAE, byla připravena^{6,7,14} po napěchování stříbrného prášku o velikosti částic 2 µm a jeho amalgamací zasunutím špičky na cca 8 hod. do suché rtuti. Příprava elektrody byla zakončena lehkým zarovnáním ústí a jeho otřením, bez leštění ústí elektrody.

Pro postupné čištění byla použita voda z nádrže přírodní vody po dekantaci (VD), obsahující cca 0,1 mg·l⁻¹ C10-C40, 41 mg·l⁻¹ Ca, 14 mg·l⁻¹ Mg, 5 µg·l⁻¹ Cu, 1 µg·l⁻¹ Cd, 39 mg·l⁻¹ Cl, 7 mg·l⁻¹ NO₃⁻, 57 mg·l⁻¹ SO₄²⁻, 12 mg·l⁻¹ SiO₂, 75 µg·l⁻¹ AOX, pH ~7,5. VD pak byla upravena koagulací a filtrací (VKF), po té katekovou kolonou (VK), anexovou kolonou (VA), načež byla shromažďována a uchovávána v zásobníku (VZ). Jako katek sloužil Lewatit S 100 (Lanxess, Kolín nad Týmem, Německo) o střední velikosti částic ccca 640 µm. Anexová kolona obsahovala slabě bazický anex Lewatit MonoPlus MP 64 (Lanxess, Kolín nad Týmem, Německo) o střední velikosti částic cca 600 µm, smísený v poměru 1:1 se silně bazickým anexem Lewatit MonoPlus M 600 (Lanxess, Kolín nad Týmem, Německo) o střední velikosti částic cca 610 µm. V tmavé nádobce uchovávaný zásobní roztok 0,1 M AgNO₃ (Merck, Německo), i další roztoky byly připraveny s použitím demineralizované vody o vodivosti < 0,1 µS·cm⁻¹. Před měřením byl roztok probubláván dusíkem žárovkové čistoty po dobu 5 minut a během měření byl dusík přiváděn nad roztok. Měření probíhalo při laboratorní teplotě 293 K.

Výsledky a diskuse

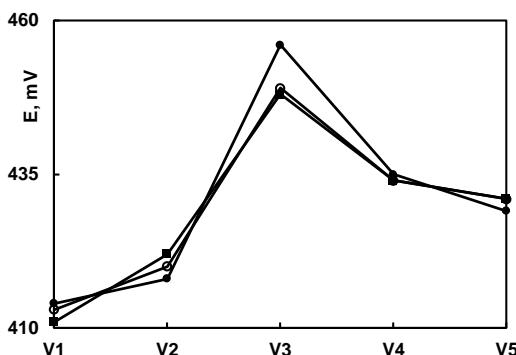
Všechna potenciometrická měření byla prováděna tak, že byl vždy k 10 ml vzorku odebrané vody přidán 1 ml zásobního roztoku 0,1 M AgNO₃, takže z popsaného ředění vycházel obsah AgNO₃ ve vzorku na úrovni 0,009 mol·l⁻¹. Vzorky byly seřazeny v sekvenci počínaje dekantovanou vodou VD, vodou po koagulaci a filtrování VKF, vodou po použití kateku VK, po použití anexu VA a vodou ze zásobníku VZ. Jelikož se vzorky od sebe složením výrazně lišily, působily přítomné anionty, kationty i organické látky v nich obsažené různou měrou na ionty Ag⁺ a tedy různou měrou aktivitu těchto iontů snižovaly. V případě amalgámové elektrody PSAE se mohlo uplatňovat souběžně i působení složek roztoku na ionty Hg₂²⁺ příp. Hg²⁺ přítomné v blízkosti povrchu elektrody. Při přechodu od jednoho vzorku k jinému bylo tudíž možno očekávat větší či menší změny směsných potenciálů *E* u stříbrné SE i u elektrody PSAE. Cílem měření bylo zjistit, jak citlivé budou SE a PSAE na tyto změny, s jakou opakovatelností, jaké budou rozdíly mezi uvedenými elektrodami co do chování apod.

Typické výsledky⁴ pozorování, získané při opakovaném ponoření pracovních elektrod do sledovaných vodních roztoků, dokumentují následující obrázky. Na obrázku 1 jsou znázorněny průběhy tří opakovaných měření *E* u vzorků v pořadí V1, V2, V3, V4 a V5 pro odpovídající VD, VKF, VK, VA a VZ a pro SE. Diagramy *E* vs. V pozkazovaly špatně opakovatelné průběhy, které neměly charakteristické průběhy při postupu v posloupnosti od V1 do V5.



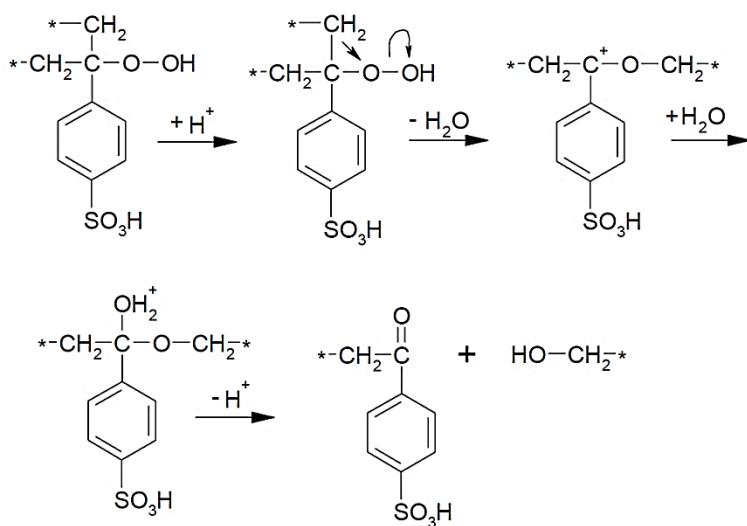
Obrázek 1: Průběhy tří opakovaných měření potenciálu *E* na stříbrné elektrodě SE u vzorků vod v pořadí V1, V2, V3, V4 a V5 pro vody VD, VKF, VK, VA a VZ

V případě PSAE na obrázku 2 byl však průběh E vs. V_i výrazně odlišný. Získané diagramy měly vyhovující opakovatelnost a rovněž charakter jejich průběhu byl poměrně reprodukovatelný.



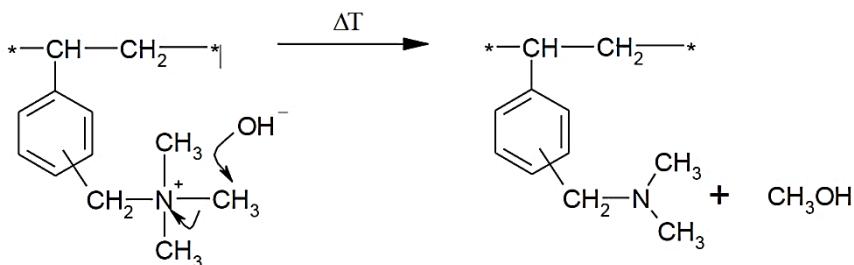
Obrázek 2: Průběhy tří opakovaných měření potenciálu E na stříbrné amalgámové elektrodě PSAE u vzorků vod v pořadí V1, V2, V3, V4 a V5 pro vody VD, VKF, VK, VA a VZ

Jedním z důvodů popsaného chování SE může být fakt, že ionty Ag^+ vykazují výraznou interakční aktivitu v roztoku nejen vůči mnoha aniontům ale i organickým složkám. Aplikace katexu i anexu mohla sice působit i jako filtr vůči většině rušivých organických složek přítomných ve vzorcích V1 a V2, nicméně tato aplikace sama často přináší jiné složky do sledovaných roztoků, na něž může být SE rovněž citlivá. Jedná se například o oxidační napadení silně kyselého katexu dle schématu na obrázku 3 doprovázeného hydrolýzou a uvolňováním molekulárních segmentů²³.



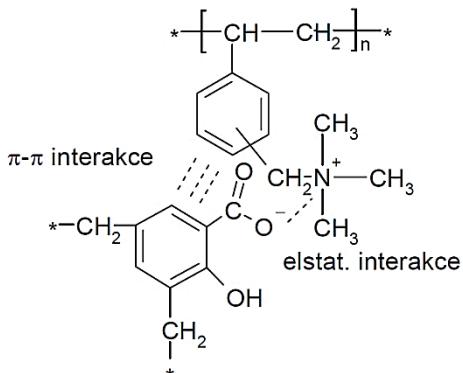
Obrázek 3: Oxidační napadení silně kyselého katexu

Mezi další děje, které se uplatňují v anexu, je dealkylace jeho funkčních skupin²⁴ působením teploty dle schématu na obrázku 4.



Obrázek 4: Dealkylace funkční skupiny anexu

Podobně může docházet k uvolňování stop organických látek v přítomnosti huminových kyselin při jejich interakci²⁵ se silně bazickým anexem podle obrázku 5.



Obrázek 5: Interakce huminové kyseliny se silně bazickým anexem

Zmíněné interakce i s organickými složkami roztoku se mohou uplatňovat i na PSAE. Nicméně jak výsledky měření ukázaly, rozsah projevů rušivých dějů na této elektrodě byl ve srovnání s SE značně omezeným. Vedle rozdílů v materiálovém složení mohly k tomu přispět i velké rozdíly v kvalitě povrchu, který je na dobře připravené PSAE výrazně hladší (v porovnání s leštěným zdrsněnou SE) a izotropnější než povrch SE.

Schematicky lze potenciálové změny E (cit.⁴) v případě SE odvozovat zejm. z příspěvků dle rovnic (1) a (2)

$$E_{Ag} = E_{Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \quad (1)$$

$$E_{Ag/AgY} = E_{Ag/AgY}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Y^-}, \quad (2)$$

kde Y značí složku roztoku integrující s Ag^+ ; R , T a F univerzální plynovou konstantu, absolutní teplotu a Faradayovu konstantu.

Obdobně lze pro příspěvky ke směsnému potenciálu E elektrody PSAE psát rovnice (3), (4) a (5)

$$E_{Ag(Hg)} = E_{Ag(Hg)}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \quad (3)$$

$$E_{Hg} = E_{Hg}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}} \quad (4)$$

$$E_{Hg/Hg_2Y_2} = E_{Hg/Hg_2Y_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Y^-}. \quad (5)$$

Kromě již diskutovaných atributů nebylo třeba povrch obnovovat dříve než za 1 až 2 týdny, na rozdíl od SE, která byla mechanicky obnovována prakticky před každou sérií měření. K obnovení povrchu PSAE přitom často postačilo otřít lehce čelo elektrody. Získané výsledky naznačily, že pokračování výzkumu v diskutovaném směru může přinést jejich další zlepšení.

Závěry

Získané dílčí výsledky ukázaly rozdíly v nernstovském potenciometrickém chování stříbrné SE a stříbrné amalgámové PSAE elektrody ve vzorcích vody odebraných během zmíněných kroků její předúpravy a iontoměničové úpravy, za přídavku $AgNO_3$. Diagram závislosti potenciálu E v postupně odebraných vzorcích vod V_i na neměnné posloupnosti V_1 až V_5 těchto vzorků byl v případě SE značně nereprodukovaným. Obdobné (zatím dílčí) výsledky získané s PSAE ukázaly přijatelnou opakovatelnost charakteru a průběhu diagramu E vs. V_i , který při pokračování výzkumu v tomto směru naznačuje například i možné využití popsaných měření v oblasti úpravy vod apod.

Poděkování

Tato práce vznikla s podporou projektu SGSFChT_2018_003 a projektu SD373001/82/30352 (2016) Univerzity Pardubice.

Literatura

1. Pitter P.: *Hydrochemie*. VŠCHT, Praha 1999.
2. Koryta J., Dvořák J.: *Principles of Electrochemistry*. J. WILEY & SONS, New York 1987.
3. Scholz F.: *Electroanalytical Methods*, Springer-Verlag, Berlin 2002.
4. Novotný L.: Úřad průmyslového vlastnictví Praha, UV 2014-30527 (2014).
5. Novotný L.: Úřad průmyslového vlastnictví Praha, PV 2006-600 (2006).
6. Novotný L.: Úřad průmyslového vlastnictví Praha, UV 2007-19501 (2007).
7. Novotný L.: Úřad průmyslového vlastnictví Praha, PV 2001-1 (2001).
8. Novotný L.: *DrSc. Disertační práce*. AV ČR, Praha 1998.
9. Novotný L., Yosypchuk B: Chem. Listy 94, 1118 (2000).
10. Yosypchuk B., Novotný L.: Crit. Rev. Anal. Chem. 32, 141 (2002).
11. Barek J., Fischer, Navrátil T., Pecková K., Yosypchuk B., Zima J.: *Electroanalysis* 19, 2003 (2007).
12. Yosypchuk B., Barek J.: Crit. Rev. Anal. Chem. 39, 189 (2009).
13. Danhel A., Yosypchuk B., Vyskočil V., Zima J., Barek J.: *J. Electroanal. Chem.* 656, 218 (2011).
14. Novotný L.: *XXIX. Moderní elektrochemické metody*, Jetřichovice, 25. 5. – 29. 5. 2009, Sborník přednášek (Barek J., Navrátil J., eds.), str. 82.
15. Šelešovská R.: *Habilitační práce*. Univerzita Pardubice, Pardubice 2015.
16. Novotný L., Petráňková R.: *Anal Lett* 49, 161 (2016).
17. Novotný L.: Úřad průmyslového vlastnictví Praha, PVZ 2017/41111, 2017.
18. Novotný L.: *69. Zjazd chemikov, Vysoké Tatry 11-15 September 2017*, (ChemZi 13/1, Slovenská chemická spoločnosť, Ed.), str. 203, 2017.
19. Novotný L.: US Patent 5,173,101, 1992.
20. Novotný L.: US Patent 5,294,324, 1994.
21. Novotný L.: Chem. Listy 95, 147 (2001).
22. Novotný L.: *Electroanalysis*, 12, 1240 (2000).
23. Stahlbush J. R., Strom R. M.: *React. Polym.* 13, 233 (1990).
24. de Dardel F., Arden T. V.: *Ion Exchangers*, Wiley-VCH verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
25. Jelínek L. a kol.: *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. 1. vyd., VŠCHT, Praha 2009.

Changes in Nernstian potentiometric behavior of the silver and silver amalgam electrode within the ion-exchanged treatment of water

Ladislav NOVOTNY, Abraham KABUTEY, Renata PETRANKOVA, Petr LANGASEK
University of Pardubice, Studentska 95, 532 10 Pardubice, Czech Republic,
e-mail: nvt.l@seznam.cz

Summary

The work described introductory results on changes in Nernstian potentiometric behavior of the silver (SE) and solid silver amalgam (PSAE) electrode within the ion-exchanged treatment of water incl. its pre-treatment. After adding AgNO₃ into the sequence of the water samples V_i , potentials E vs. V_i in case of SE or PSAE were measured. Contrary to SE, PSAE provided reasonably reproducible results which can be used in the field of a research or, e. g., a control of the water treatment.

Keywords: potentiometry, silver electrode, silver amalgam electrode, water treatment, ion-exchange

Problematika zanášení membrán a scalingu při zpracování skládkových výluhů membránovými technologiemi

Michal KULHAVÝ^a, Jiří CAKL^a, Lukáš VÁCLAVÍK^b, Jiří MARŠÁLEK^b

^a Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Studentská 573, 532 10 Pardubice 2, Česká republika, e-mail: michal.kulhavy@upce.cz

^b MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem

Abstrakt

Průsakové vody ze skládek komunálních odpadů jsou velmi složité systém, který obsahuje různé látky v závislosti na stáří skládky, sezónních klimatických podmínkách a typu odpadu. V důsledku toho jsou skládkové výluhy toxické a nebezpečné pro životní prostředí. Jejich zpracování je komplikované a vždy vyžaduje kombinaci několika separačních metod. Tato práce se zabývá zanášením membrán a tvorbou úsad (scalingem) při zpracování skládkového výluhu pomocí elektrodialýzy a reverzní osmózy. Pro experimenty byla použita reálná voda z komunální skládky Svěbořice. Pro modelování a vyhodnocení saturačních indexů byly použity komerční programy ROSA (Dow Filmtec) a Design Systems (Toray). Výsledky experimentů ukazují, že elektrodialýza integrovaná do systému zpracování skládkových výluhů účinně snižuje jejich solnost. A následná reverzní osmóza tak může být provozována při nízkých tlakových rozdílech a vysokých konverzních poměrech kolem 80 %. Průběh membránové separace byl významně ovlivněn předúpravou výluhu. Byla navržena a ověřena účinná metoda odstranění případného fyzikálního a chemického reverzibilního znečištění pomocí alkalického čištění.

Klíčová slova: skládkový výluh, reverzní osmóza, elektrodialýza, fouling, scaling, saturační index

Úvod

Skládkování tuhého komunálního odpadu je jeden z často využívaných a relativně nejméně náročných způsobů likvidace odpadů. Provoz skládek však s sebou přináší řadu problémů, z nichž nejzávažnější jsou například výtoky průsakových vod (skládkových výluhů) z tělesa skládky, vývin skládkového plynu, stabilita tělesa skládky, jeho sedání, splachy, prašnost, úlety materiálu, pachy, popřípadě nadměrný výskyt hlodavců a ptáků a hlučnost provozu. Zdrojem průsakových vod jsou převážně dešťové srážky, voda vznikající při biodegradaci organické hmoty a voda vytlačovaná z pórů v důsledku zatížení vlastním tělesem skládky. Zpočátku probíhá tzv. nasycení vodní kapacity skládky a po jejím překročení, zpravidla po 1 – 3 letech provozu, dochází k výronu průsakových vod. Průsakové vody ze skládek tuhé komunálního odpadu mají velmi proměnlivé složení. Každý druh ukládaného odpadu může přinést do tělesa skládky jiné druhy látek, jejichž přítomnost se následně promítnete do složení skládkových výluhů. Záleží také na stáří skládky, způsobu ukládání, vnitřní stavbě, klimatických poměrech (srážkách, teplotě), přítoku vody z vnějších zdrojů (injektáž spodní vodou a deštěm) a rozsahu a způsobu recirkulace průsakových vod¹.

Průsakové vody obsahují látky organické i anorganické, obojí především v rozpustné formě. Vyznačují se vysokými hodnotami CHSK, až několik desítek tisíc mg/l a se zvyšujícím se stářím skládky klesá poměr BSK₅ ku CHSK průsakové odpadní vody. Snižuje se tedy biologická rozložitelnost skládkového výluhu. Průsaková voda obsahuje často huminové látky a u starších skládek (více než 5 let) se ve výluzích už skoro jiné organické látky nevyskytují. Z anorganických látek se v průsakových vodách také ve zvýšené míře mohou objevovat vyšší koncentrace různých kovů, včetně rizikových prvků.

Průsaky obsahují i značná množství amoniakálních solí, dusičnanů a popřípadě i dusitanů, které vznikají díky přítomnosti nitrifikačních a denitrifikačních bakterií². Z méně závadných prvků pro životní prostředí je třeba zmínit vyšší obsahy iontů vápníku, hořčíku, stroncia, barya, železitých iontů, uhličitanů a boru. I přes splnění limitů pro vypouštění těchto prvků a sloučenin do povrchových vod, je nezbytné jejich koncentrace sledovat, jelikož mohou za určitých podmínek vytvářet omezeně rozpustné sraženiny a ovlivňovat následné zpracování průsakových vod. Vysoký je samozřejmě i obsah jednomocných iontů a běžných aniontů.

Obecně používané metody pro nakládání s odpadními vodami (například aerobní nebo anaerobní biologický rozklad a standardní fyzikálně-chemická úprava) neumožňují dosažení požadovaných limitů určených naší legislativou pro vypouštění vyčištěných skládkových výluhů do recipientu. Jedno z možných řešení pro příslušné čištění skládkové průsakové vody nabízejí membránové separační procesy, z nichž pak obzvláště ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza. Své uplatnění by mohla nalézt i elektrodialýza. Proveditelnost těchto procesů je však velmi ovlivněna prvočním zpracováním skládkového výluhu.

V naší předchozí práci³ jsme se zaměřili na studium předčištění skládkového průsaku ze skládky komunálního odpadu úpravou pH a přídavky různých srážecích, koagulačních a flokulačních činidel. Výsledky provedených experimentů ukazují, že úprava průsakových vod ze skládek tuhých odpadů studovanými činidly³ je efektivním způsobem, jak snížit hodnotu celkového uhlíku a v některých případech i dusíku a těžkých kovů v odpadní skládkové vodě. Huminové kyseliny jsou nerozpustné v kyselinách a jejich množství v testované vodě lze snížit úpravou pH na hodnotu nižší než 3, například pomocí kyseliny sírové. Důležitou vlastností huminových látek je též jejich schopnost vytvářet různé komplexy, především s vícemocnými kationty. Schopnost tvorby komplexů se přitom zvyšuje se vzrůstající hodnotou pH a mocenstvím iontu. To je příčinou toho, že i při vyšších hodnotách pH dochází v přítomnosti Ca^{2+} , Al^{3+} a Fe^{3+} iontů k tvorbě nerozpustných humátových komplexů, které lze odstranit například sedimentací a filtrací.

Srážecí proces může být dále umocněn tvorbou nerozpustných částic síranu a uhličitanu vápenatého, hydroxidu hlinitého a hydroxidu železitého. Vznikající jemné částice anorganické sraženiny mohou působit flokulačně a zvyšovat tak účinnost odstranění některých huminových látek. Přídavek zeolitu vnesl do systému větší, nerozpustné částice s velkým měrným povrchem, které napomohly k lepší sedimentaci a shlukování malých agregátů huminových látek, které nebyly schopny samy sedimentovat v průběhu experimentu. Zlepšila se tak účinnost odstranění koloidního organického znečištění dané pravděpodobně nejmenší frakcí koagulovaných huminových kyselin. V neutrálním a zásaditém prostředí se též projevily iontově výměnné schopnosti zeolitu.

Využití membránových separací, zejména reverzní osmózy pro čištění (zakoncentrovávání) skládkových výluhů je v posledních letech standardním procesem patřícím do širokého portfolia procesů využívaných při zpracování skládkových výluhů. V současné době je v Evropě (zejména v Německu, Francii, Nizozemí, Belgii a Španělsku) v provozu více než stovka RO jednotek, mnohé z nich po dobu delší než 10 let. Typické příklady lze nalézt například v literatuře^{4,5,6}. Při realizaci procesu jsou využívány různé RO moduly zahrnující například upravené trubkové moduly, spirálově vinuté moduly, moduly z dutých vláken a pro tuto aplikaci speciálně vyvinuté DT (disc-tube) moduly. Důležitý je výběr takového modulu a celkové technologie, aby se omezilo zanášení membrány dispergovanými látkami a tvorbě usazenin a sraženin na jejím povrchu.

Zároveň je nezbytné, aby konstrukce modulu (zejména uchycení membrány) umožňovala aplikaci vysokých transmembránových tlakových rozdílů přesahujících v některých případech i hodnoty 100 bar. Reverzně osmotické membrány mají obvykle retenci pro většinu znečišťujících látek (včetně jednomocných iontů) vyšší než 98%. Některé jednotky jsou konstruovány jako dvoustupňové s retencí vyšší než 99,6%. Produktem tak je permeát (vyčištěná voda), který splňuje ty nepřísnější normy pro vypouštění do vodoteče. Důležitým parametrem ovlivňujícím ekonomii provozu RO jednotky je konverzní poměr (stupeň využití nástřiku, výtěžek). Ten udává procenticky vyjádřený poměr mezi množstvím permeátu (vyčištěné skládkové vody) a množstvím nástřikové (zpracovávané) skládkové vody. Dobře navržené a provozované systémy pracují s konverzním poměrem 60 až 90%. Čím vyšší hodnota, tím vyšší účinnost procesu. Na druhé straně je při vyšších hodnotách konverzního poměru vyšší osmotický

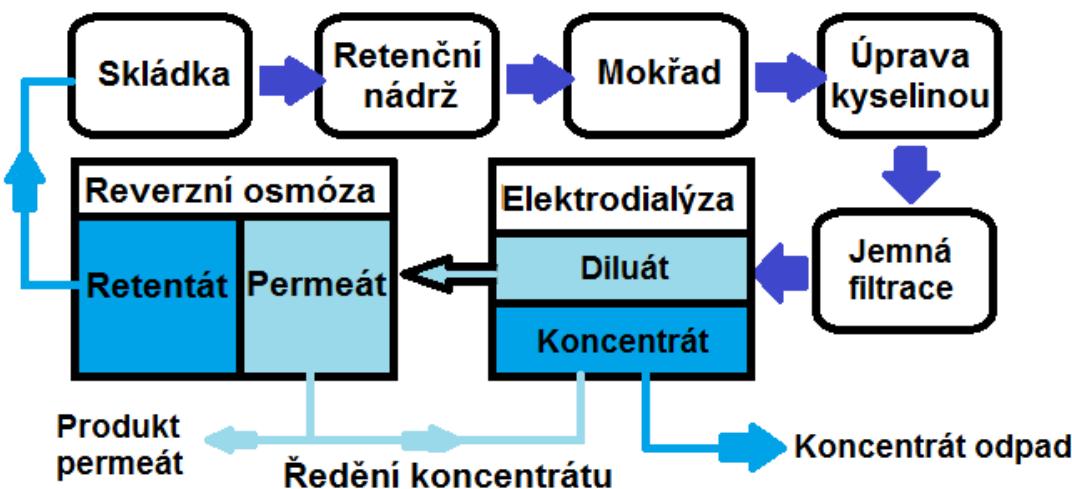
tlak systému a vyšší riziko scalingu a zanášení membrán. Proto musí být volba vhodného konverzního poměru předmětem optimalizačních výpočtů a jejich experimentálního ověření.

Při zanášení membrány (foulingu) dochází k záchytu makromolekul, biologických materiálů a/nebo koloidních látek na membráně. V případě skládkových výluhů se jedná zejména o látky huminového charakteru. Fouling můžeme rozdělit na tvorbu tzv. koncentrační polarizace, „gelové vrstvy“ na povrchu membrány a na zanášení vnitřních pórů membrány. Dále v závislosti na obtížnosti odstranění působení těchto jevů na reverzibilní a ireverzibilní zanášení. Reverzibilní (vratný) fouling znamená, že nános lze odstranit vhodnou změnou, například hydrodynamických, podmínek v membránovém modulu. Ireverzibilní zanášení je naopak kompaktní a lze ho odstranit až „drastičtějšími“ postupy, např. chemickým nebo mechanickým čištěním. V některých případech (zejména při zanesení vnitřních pórů membrány) je dokonce odstranění ireverzibilních nánosů nemožné. Míru zanášení lze pro konkrétní nástřik membránové jednotky odhadnout například na základě hodnoty SDI (silt density index). Ten se stanovuje uzančním postupem při využití mikrofiltraci membrány o velikosti pórů $0,45 \mu\text{m}^2$.

Dalším faktorem limitujícím návrh a provoz RO jednotky je rozpustnost solí. Srážení solí (scaling) v systému (zejména na povrchu membrány) je nepřijatelné. Přitom je třeba mít na zřeteli, že vlivem koncentrační polarizace jsou nejvyšší koncentrace všech látek v těsné blízkosti povrchu membrány. Zároveň, s ohledem na modulární návrh RO jednotek, je nejvyšší koncentrace v retentátu z posledního modulu membránové jednotky. Scalingem se rozumí ukládání částic na povrchu membrány vlivem jejich vysrážení. Tento jev je přičinou snížení průtoku permeátu, vyšší spotřeby energie a snížení životnosti membrán, protože je nezbytné jejich častější čištění.

Stupeň nasycení vody uhličitanem vápenatým udává index LSI (Langelierův saturační index), popřípadě index SDSI (Stiff-Davisův saturační index). Langelierův saturační index je detailně popsán v ISO normě ČSN ISO 6107-2. Udává stabilitu roztoku na základě rozdílu skutečného pH a pH roztoku, který je za dané teploty v rovnováze se sraženinou CaCO_3 . Je-li LSI větší než 0, má voda sklon k vylučování sraženiny uhličitanu vápenatého; pokud je záporné, má naopak sklon k jejímu rozpouštění a následné případné korozí kovových částí aparatury. V praxi se navrhuje LSI mírně pod rovnováhu, tedy na hodnotu rovnou přibližně (-0,2). Stiff-Davisův index se vyhodnocuje obdobně, ale ve výpočtech se počítá i s iontovou silou roztoku. Kromě CaCO_3 jsou sledovány i rozpustnosti dalších špatně rozpustných solí. Jedná se zejména o CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , Mg(OH)_2 , CaF_2 a $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Při návrzích se rozpustnost udává jako % saturace. Hodnota by tedy neměla překročit 100%. Procento saturace lze v některých případech posunout změnou pH nebo přídavkem antiscalantů⁷.

Tato práce se zabývá zanášením membrán a scalingem při zpracování skládkového výluku pomocí elektrodialýzy a reverzní osmózy. Pro experimenty byla použita reálná voda z komunální skládky Svěbořice. Navržené uspořádání experimentů je patrné z obrázku 1. Elektrodialýza je využívána ke snížení solnosti skládkového výluku (diluát), který je poté zakoncentrován pomocí nízkotlaké reverzní osmózy. Retentát s nízkým obsahem solí a vysokým obsahem organických látek se vrací na skládku, zatímco permeát lze přímo vypouštět do vodoteče, nebo využívat jako kvalitní procesní vodu (ředění, zalévání apod.). Vzniklý koncentrát z elektrodialýzy je odpadní produkt, který by dále mohl být likvidován ve spalovnách nebezpečného odpadu. Nebo, díky vysokému obsahu amoniakálního dusíku a dusičnanů, je možné v některých případech přidávat koncentrát spolu se splaškovou vodou do technologie biologických čistíren odpadních vod. Pro modelování a vyhodnocení osmotických tlaků a saturačních indexů byly použity komerční programy ROSA (Dow Filmtec) a Design Systems (Toray).



Obrázek 1: Začlenění reverzní osmózy a elektrodialýzy do zpracování skládkových výluhů

Experimentální část

K experimentům byla použita průsaková voda z komunální skládky Svěbořice (EKOSERVIS RALSKO s.r.o.). Skládka je v provozu od roku 1996. V roce 2004 byla naplněna kapacita původního tělesa skládky a proběhla její rekultivace a následně byly otevřena nová sekce (2005), která má podle dokumentu EIA úložnou kapacitu 185000 m³. Na skládce se ukládá komunální odpad z Mimoně a okolí. Odpady ukládané na skládce v tomto případě neprochází žádnou biomechanickou předúpravou, vytříděním ani drcením.

Výluhy použité při experimentech byly čerpány z retenční nádrže, která slouží k separaci průsakových vod z nové sekce. Tento výluh byl přímo na skládce podroben biologické předúpravě. Nejprve byl načerpán do dvou bioreaktorů, denitrifikačního a nitrifikačního, a pak přes přepad přetékal do nádrže, ve které byl umístěn mokřad - vegetace s kačírkovým podložím. Celou tuto technologii spravovala externí firma [AQUATEST a.s.]. V této práci je biologicky upravený výluh, tj. výstup z mokřadu označován jako výluh surový, protože analytická data nezbytná pro zhodnocení vlivu biologického stupně úpravy výluhu, nebyla k dispozici.

Poté se výluh přepadem sváděl do IBC kontejnerů, které byly převáženy do laboratoře k vlastním experimentům (v objemech přibližně 500 litrů na jeden experiment).

V laboratoři proběhla neutralizace (okyselení) výluhu na pH přibližně 7 pomocí 96% kyseliny sírové (Penta s.r.o.) za stálého aeračního promíchávání vsádky vzduchem. Skládkový výluh byl dále přefiltrován pomocí filtračních polymerních svíček o velikosti pórů 10 a 5 µm a veden do externí nádrže s kónickým dnem, která sloužila jako výchozí zásobní nádrž pro testování membránových technologií.

Jako první stupeň úpravy byla použita elektrodialýza. Pro odsolování výluhu se používala pilotní elektrodializační jednotka P1 EDR-Y/4 (MemBrain s.r.o., ČR) provozovaná ve vsádkovém režimu. Měřeny a zaznamenávány byly všechny důležité provozní veličiny (průtok, tlak, teplota, vodivost, pH). Při experimentech byly použity dva sériově zapojené membránové svazky. Každý membránový svazek obsahoval 50 párů iontově – výmenných membrán (katexové CMH-PES a anexové AMH-PES membrány, MEGA a.s., ČR) s celkovou aktivní plochou 4 m². Ionty solí přecházely přes membrány při konstantním vloženém napětí 55 V z diluátového do koncentrátového okruhu. Do koncentrátové nádrže byl na počátku experimentu předložen permeát z RO v objemu 9 l. Odsolování výluhu (diluátu) bylo ukončeno při dosažení vodivosti 2 mS/cm v tomto procesním proudu. V koncentrátu byla udržována konduktivita na hodnotě maximálně 60 mS/cm a pH na hodnotě nižší než 8. Pokud v průběhu experimentu byl některý z těchto limitů překročen, začal se dávkovat do koncentrátu permeát (produkt RO), popřípadě kyselina sírová.

Po ukončení každého experimentu byly provedeny solné testy pomocí roztoku síranu sodného (o koncentraci 20 g/l). Pokud, byla zaznamenána změna průběhu odsolení ve srovnání s prvním (nepoužité membrány) nebo předchozím solným testem, bylo nutné provést čištění jednotky (CIP, tj. clean in place). To proběhlo nejprve promýváním destilovanou vodou, při kterém byly odstraněny hrubé nečistoty nezachycené na povrchu membrán. Následně byl použit roztok hydroxidu sodného o koncentraci 10 g/l (Penta), který cirkuloval v systému po dobu 30 minut; po hydroxidovém čištění opět proběhlo vymývání vodou a neutralizace pomocí zředěné kyseliny dusičné (Penta) o koncentraci, která byla nutná pro navrácení pH do neutrální oblasti. Pro ověření kvality každého stupně čištění byly provedeny opět solné testy pro jednotlivé svazky a výsledky porovnány s údaji pro nepoužité membrány.

Ve druhém stupni navržené technologie - reverzní osmóze - byl zpracováván diluát z elektrodialýzy. Jednotka se skládala z vícestupňového odstředivého čerpadla (max. tlak na výstupu do 15 bar) a spirálově vinutého modulu s polyamidovou membránou RE2540-BE (CSM, Saehan, Korea). Experimenty probíhaly vsádkově při konstantním tlakovém rozdílu, teplotě a cirkulační rychlosti permeátu. Sledovanými parametry byla časová změna hodnoty intenzity toku permeátu, konverzní poměr (výtěžek) a složení procesních proudů. Po ukončení každého experimentu byl proveden solný test podle instrukcí daných výrobcem membrán, za použití vodného roztoku chloridu sodného koncentraci 2 g/l (Penta). Pokud byla zaznamenána změna pracovních tlaků při konstantních průtocích permeátu a retentátu oproti předchozím solným testům, bylo provedeno CIP čištění obdobnými činidly jako v případě elektrodialýzy. Následný solný test ověřil případné nevratné zanášení modulu.

Vzorky pro charakterizaci složení jednotlivých procesních proudů byly odebírány v každém stupni technologie. Celkový uhlík (TC), celkový organický uhlík (TOC), celkový anorganický uhlík (TIC) a dusík (TN) byly měřeny podle ČSN EN 1484 s využitím TOC–TN analyser (Skalar, NL). Celkové rozpuštěné látky (TDS) byly stanoveny podle normy ČSN EN 15216. Koncentrace vybraných kationtů a aniontů byly stanoveny pomocí ICP analýzy (Integra XL2 a Avanta Ultra Z, GBC Austrálie) a iontové chromatografu (DIONEX ICS-5000, Thermo Scientific).

Výsledky a diskuze

Aby byl ověřen vliv proměnlivosti složení skládkového výluku na studované procesy, byly provedeny experimenty s výluky označenými jako č. 1, č. 2 a č. 3, které se lišily dobou odběru ze skládky. Tabulka č. 1 obsahuje nejdůležitější parametry těchto vod v různých fázích zpracování vzorků výluhů. Pro posouzení účinnosti elektrodialýzy je v tabulkách uveden i výluk č. 3, který předúpravou pomocí elektrodialýzy neprošel. Procentuální hodnoty uvedené u jednotlivých RO retentátů uvádějí míru konverze membránového procesu, tj. množství získaného permeátu vzhledem k celkovému objemu zpracovaného výluku. Z tabulky je zřejmé, že složení vzorků surového výluku se výrazně neliší. Pouze výluk č. 1 obsahoval nižší množství anorganického uhlíku a výluk č. 2 nižší množství síranů.

Ve studovaných skládkových výluzích se překvapivě vyskytuje vyšší množství bóru v koncentracích v rozmezí od 8,35 do 10,7 mg/l. Z tabulky je patrné, že v produktech elektrodialýzy (diluát a koncentrát) je jejich koncentrace blízká koncentraci v surovém výluku. Při reverzní osmóze je však bór částečně zachytáván. To znamená, že jeho koncentrace v retentátu se zvyšuje, zatímco v permeátu se snižuje. Rejekce membrány pro bór se pohybuje v závislosti na konverzním poměru od 46 do 70,5 %, což jsou hodnoty výrazně nižší než pro běžné jednomocné i vícemocné ionty. Je to způsobeno jeho vyšší prostupností RO membránami (aktivní vrstvou polyamidu) a omezenou mobilitou vícemocných kationtů bórů a boritanových aniontů ED membránami. Vypouštění vody s vyššími obsahy boru není sice v rámci povrchových vod legislativně stanoveno, týká se jen vod pitných, ale přesto by tento problém neměl být dlouhodobě přehlížen.

Dalším prvkem, který z dlouhodobého hlediska může způsobovat nevratné zanášení membrán, je železo, v uvedeném případě dominantně Fe^{3+} . Ve výluzích se vyskytuje železo o koncentracích do pěti miligramů na litr. I tato počáteční hodnota může způsobovat z dlouhodobého hlediska zanášení pórů, tvorbu povlaků a snižování separační účinnosti membrán, a to v případech obou použitých membránových technologií. V rámci membránových technologií je podle zkušeností z dlouhodobých provozů stanovena maximální koncentrace železa ve zpracovávaných vodách na hodnoty kolem

0,3 mg/l⁸. Studované výluhy překračují již ve své surové podobě tuto hodnotu až 15krát. Na základě našich předchozích měření³ se ukazuje, že množství železa v odpadní vodě lze snížit cílenou chemickou předúpravou zakončenou tvorbou nerozpustných humátorových komplexů s vícemocnými ionty. Alternativou je možnost předřazení odželezňovacích filtrů. Zde je však riziko jejich zanášení některými, zejména vysokomolekulárními huminovými látkami.

Tabulka 1: Analýzy složení výluhů a procesních proudů v rámci technologické úpravy

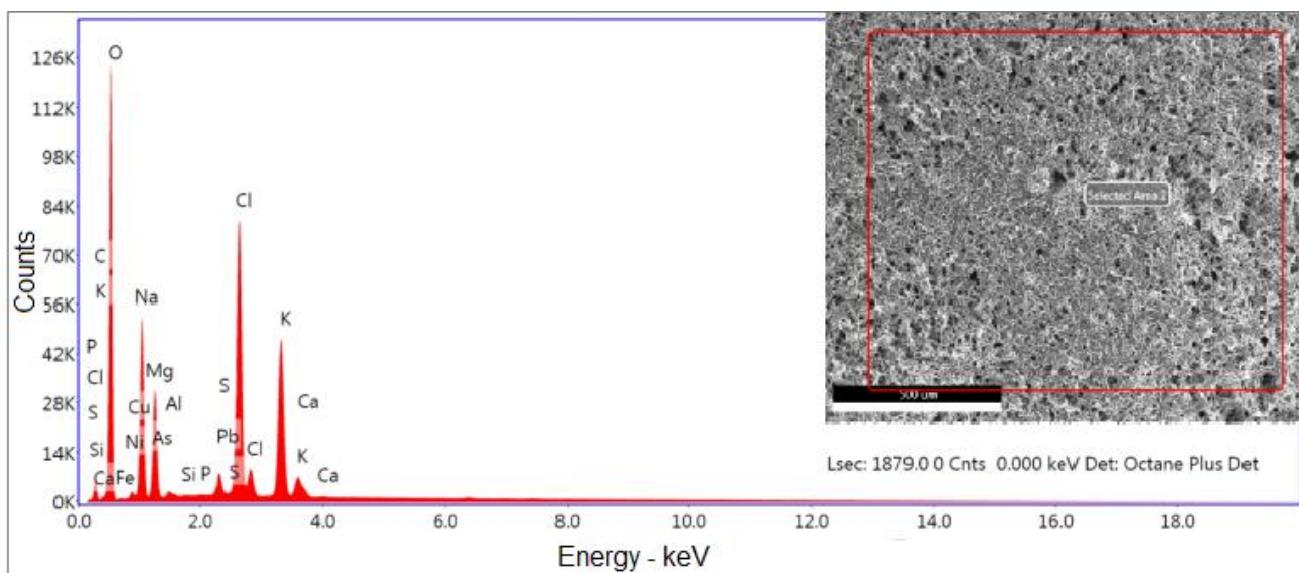
Svébořice, otevřená sekce	pH	Vodivost mS/cm	TDS g/l	TC mg/l	TIC mg/l	TOC mg/l	TN mg/l	B mg/l	Ba mg/l	Ca mg/l	Fe mg/l	Mg mg/l	Sr mg/l	SO ₄ ⁻² mg/l
Surový výluh č. 1	9,01	12,1	9,41	924	236	689	466	10,7	0,25	89,1	3,26	113	0,637	330
Surový výluh č. 2	8,86	11,9	8,6	1260	501	760	527	8,35	0,25	89	3,94	112	0,653	270
Surový výluh č. 3	9,02	12,13	8,76	1157	421	736	365	8,57	0,25	94,3	4,36	113	0,661	364
Okyselený výluh č. 1	7,16	12,4	9,57	776	113	663	414	9,83	0,25	91	3,83	109	0,689	1092
Okyselený výluh č. 2	7,43	12,6	9,08	908	212	696	499	8,45	0,25	95,3	4,12	110	0,654	1020
Okyselený výluh č. 3	7,36	12,4	8,95	1070	347	721	346	8,25	0,253	96,8	4,23	110	0,723	1058
Výluh č. 1 diluát	6,56	2,25	2,61	606	21,7	584	114	9,4	0,25	20,4	4,35	19	0,25	530,26
Výluh č. 2 diluát	7,08	2,26	2,56	614	48,8	565	102	7,6	0,25	19	4,51	15,8	0,25	524,24
Výluh č. 1 koncentrát	7,51	64,3	51,9	1450	574	872	2760	9,27	0,539	375	0,25	550	2,52	7519,4
Výluh č. 2 koncentrát	8,33	58,2	44,4	2360	1720	637	2080	6,15	0,25	89,4	0,25	526	1,49	5422,4
Výluh č. 1 retentát (81 %)	7,5	9,47	12,8	2810	46,3	2760	393	21,7	0,41	93,4	20,7	90,5	0,579	2642,3
Výluh č. 2 retentát (81 %)	7,62	9,36	12,2	2970	220	2750	465	16,6	0,391	90	23,2	79,1	0,503	2579,4
Výluh č. 3 retentát (41 %)	7,56	20,7	15,8	1560	421	1140	849	11,5	0,33	171	6,56	199	1,09	1968,2
Výluh č. 1 permeát	6,76	0,047	0,171	3,2	1,4	1,7	2,8	6,8	0,05	0,2	0,05	0,1	0,05	0,5
Výluh č. 2 permeát	7,1	0,051	0,122	2	0,9	1	1,6	4,9	0,05	0,4	0,1	0,1	0,1	1
Výluh č. 3 permeát	6,84	0,652	0,37	11,3	6,9	4,2	27,9	6,2	0,333	0,5	0,1	0,1	0,1	1,1

Dalšími sledovanými prvky, jejichž přítomnost ve skládkových výluzích může způsobovat snižování výkonu jak RO, tak i ED jsou Ca²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺ a Sr²⁺ ionty. Tabulka č. 2 uvádí výsledky výpočtu saturačních indexů těchto látek a v případě uhličitanu vápenatého hodnoty LSI. Výpočty byly provedeny s využitím modelovacích programů pro provoz membránových separací.

Tabulka 2: Výpočty a modelování saturačních parametrů pro membránové separace výluhů

Svébořice, otevřená sekce	pH	LSI	SDSI	Limitní modelové pH pro nižší LSI	Namodelované LSI při modelovém pH	TDS g/l skutčné	Mg(OH) ₂ saturace %	CaSO ₄ saturace %	BaSO ₄ saturace %	SrSO ₄ saturace %
Surový výluh č. 1	9,01	2,16	1,94	6,4	-0,2	9,41	0,0033	1,75	398,4	1
Surový výluh č. 2	8,86	2,54	2,194	6,2	-0,2	8,6	0,0031	1,5	343,1	1
Surový výluh č. 3	9,02	2,48	2,25	6,3	-0,2	8,76	0,0034	2,13	464,1	1
Okyselený výluh č. 1	7,16	-0,13	-0,434	7	-0,29	9,57	0,0025	5,3	1128	2
Okyselený výluh č. 2	7,43	0,42	0,086	6,8	-0,21	9,08	0,0026	5,51	1187	2
Okyselený výluh č. 3	7,36	0,57	0,34	6,6	-0,2	8,95	0,0028	5,75	1209	2
Výluh č. 1 diluát	6,56	-1,83	-1,793	8	-0,43	2,61	0,00001	1,89	2300	2
Výluh č. 2 diluát	7,08	-1,5	-0,732	8	-0,5	2,56	0,00008	1,75	2301	2
Výluh č. 1 koncentrát	7,51	1,66	0,724	5,7	-0,2	51,9	0,8	41,75	4011,13	10
Výluh č. 2 koncentrát	8,33	2,27	1,478	5,9	-0,18	44,4	0,82	8,03	1650	5
Výluh č. 1 retentát (81 %)	7,5	-0,17	-2,1	7,4	-0,29	12,8	0,0038	14,79	5236	5
Výluh č. 2 retentát (81 %)	7,62	0,6	0,523	6,8	-0,2	12,2	0,0043	13,7	4824	4
Výluh č. 3 retentát (41 %)	7,56	1,05	0,748	6,3	-0,21	15,8	0,009	12,53	1836	3
Výluh č. 1 permeát	6,76	-4,56	-3,929	10,3	-0,28	0,171	0	0	1,35	0
Výluh č. 2 permeát	7,1	-4,09	-3,236	10,2	-0,21	0,122	0	0	2,72	0
Výluh č. 3 permeát	6,84	-3,46	-2,828	9,8	-0,21	0,37	0	0	17,4	0

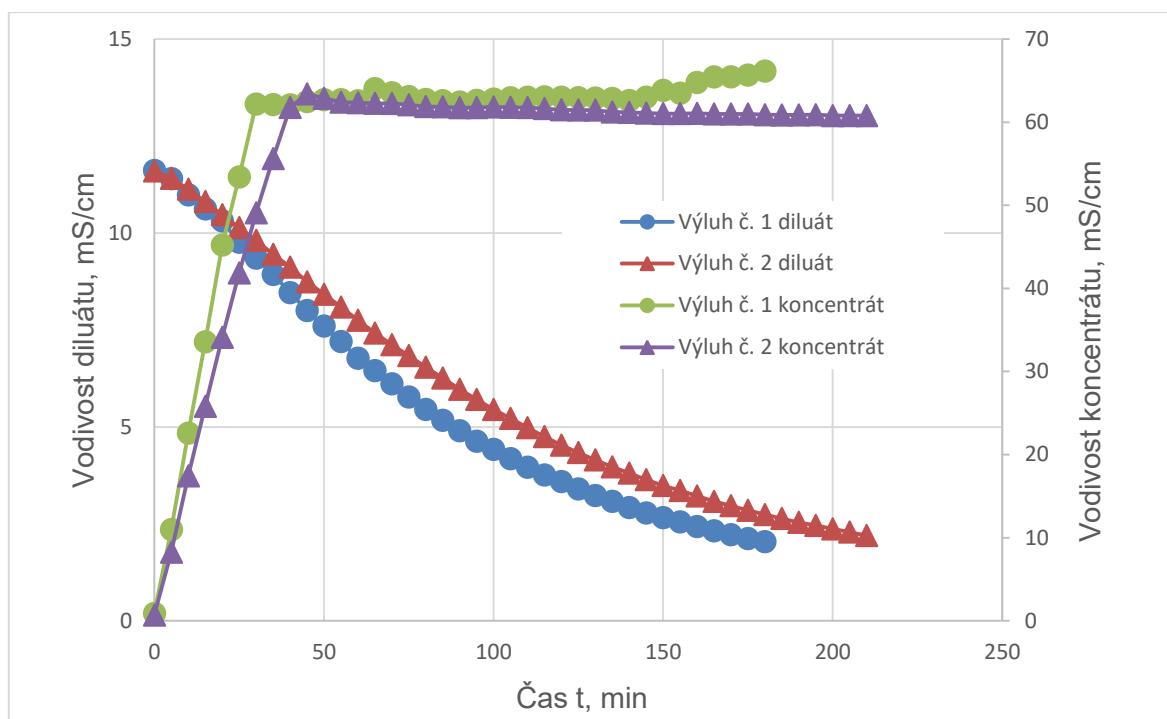
Langelierův saturační Index (LSI) a Stiff-Davis index (SDSI) popisují riziko vysrážení uhličitanu vápenatého. Z tabulky 2 je zřejmé, že v případě studovaných skládkových výluzí, neboť hodnota LSI je kladná a dosahuje až hodnotu 2,5. Hodnoty LSI po neutralizaci (okyselení) se sice přiblížovaly nule, ale pro dosažení hodnoty LSI -0,2 je nutné další snížení pH až na hodnoty uvedené v tabulce 2 jako „limitní modelové pH“. Diluát z ED a permeát z RO vykazovaly ve všech případech výrazně záporné hodnoty LSI, což znamená, že riziko zanášení membrán sraženinou uhličitanu vápenatého je zanedbatelné. Na druhé straně, v koncentrátu (ED) a retentátu (RO) již srážení hrozí a je tedy nezbytné pečlivě monitorovat a upravovat hodnotu pH těchto procesních proudů. Modelový experiment s neokyseleným koncentrátem ED prokázal, že při vodivosti koncentrátu přesahující 70 mS/cm se vytváří v systému bílá krystalická sraženina obsahující převážně uhličitan vápenatý, ionty hořčíku, chloridy a ve velmi nízkém zastoupení i některé těžké kovy (viz obrázek 2).



Obrázek 2: Zastoupení prvků ve sraženině a obrázek vzniklé sraženiny, analyzováno pomocí elektronového mikroskopu

V případě dalších výše zmíněných sloučenin, je ve výluzích vysoko překročen saturační index pouze pro síran barnatý. Díky velmi nízkému součinu rozpustnosti ($1,08 \times 10^{-10}$) dochází k jeho srážení již při extrémně nízkých koncentracích. Navíc k dalšímu posunu jeho srážení dochází i vlivem zvýšené koncentrace síranových iontů v systému. Výsledkem je predikce srážení síranu barnatého ve všech procesních prudech. Přesto ve sraženině (viz obrázek 2) nebylo baryum experimentálně prokázáno. To může být zapříčiněno mezí detekce použité analytické metody, anebo, což je pravděpodobnější, přítomností fulvických kyselin, které díky své afinitě ke kovům, mohou ionty barya vázat na své funkční skupiny a díky tomu bránit vzniku vazby se sírany. Obdobné chování bylo dříve potvrzeno například u sloučenin olova. Pokud bude tato hypotéza potvrzena dalšími experimenty lze považovat přítomné fulvické kyseliny za přirozený antiscalant, který posunuje srážecí rovnováhu a zabráňuje při zvažovaných koncentracích srážení síranu barnatého na povrchu membrán. Dále lze doporučit k přímé úpravě pH v cirkulačním okruhu membránové jednotky přídavek kyseliny chlorovodíkové namísto kyseliny sírové, aby se zbytečně neposunovaly srážecí rovnováhy přídavkem síranů.

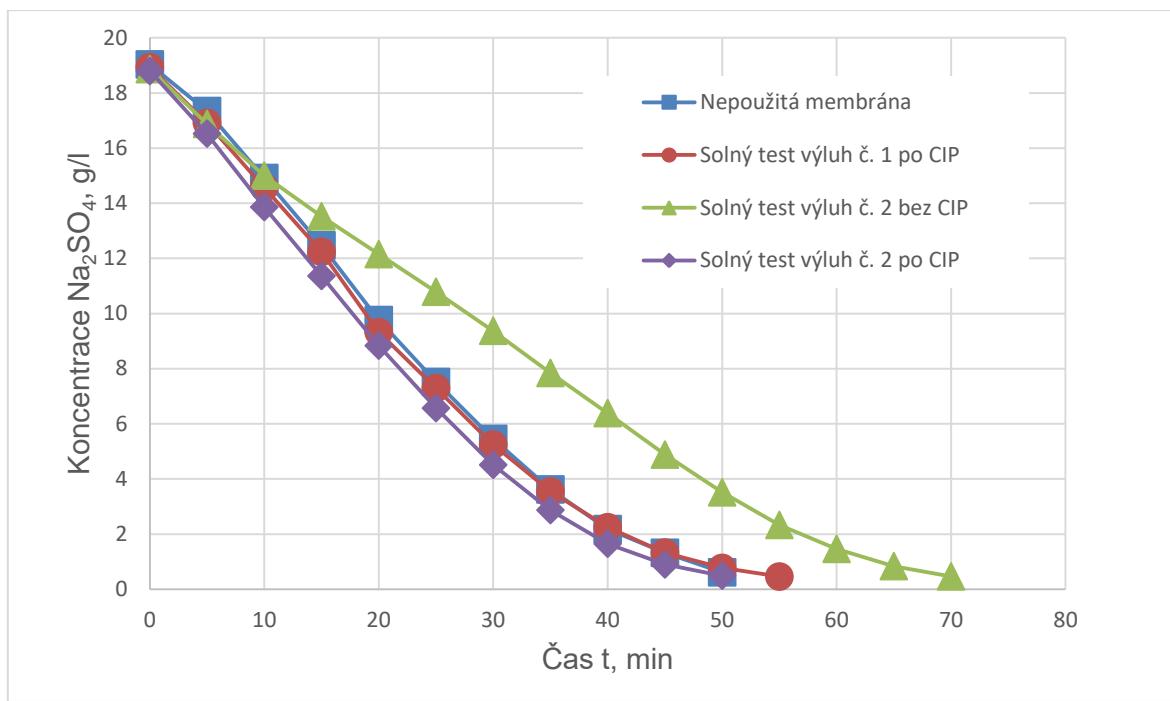
Typický průběh elektrodializačních odsolovacích experimentů je uvedený na obrázku 3. Pro oba vzorky výluku probíhalo odsolení obdobně. Koncentrace solí (vyjádřeno vodivostí) v diluátu klesala. Přibližně po 3 hodinách dosáhla vodivost své hraniční hodnoty (2 mS/cm). V koncentrátovém proudu bylo během několika desítek minut dosaženo maximální vodivosti 60 mS/cm a proto se začal se do tohoto okruhu dávkovat permeát, aby byla udržena tato hodnota vodivosti a nedocházelo k tvorbě dříve diskutovaných sraženin. Při požadavku dosažení vyšších koncentrací solí, respektive vyšších vodivostí, v koncentrátu byla nezbytná úprava pH (viz tabulka 2).



Obrázek 3: Procesní charakteristiky odsolení skládkových výluhů č. 1 a 2 pomocí elektrodialýzy

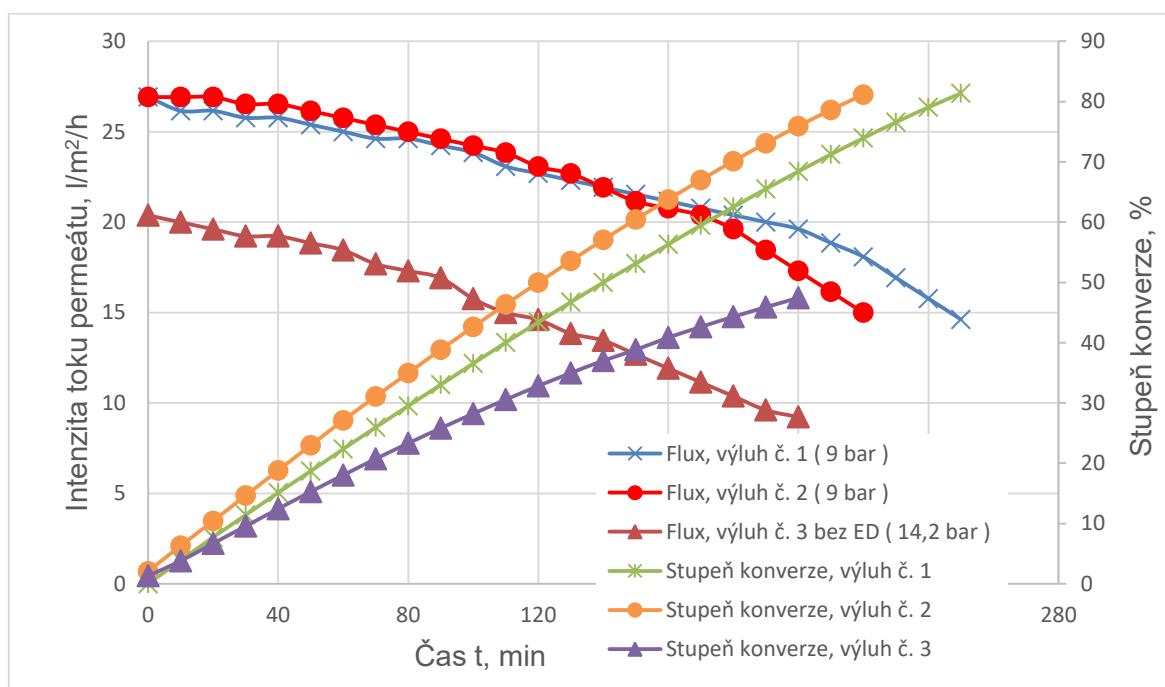
Rychlosť odsolenia výluhu závisí predevším na teplote, odporu membrány a zmene proudových hustot v rámci zvyšujúceho sa rozdielu koncentracie iontov v jednotlivých okruzoch. Ďalej môže byť rychlosť ovlivnená výšou popisaným zanášením membrán a scalingom. V rámci provedených experimentov bolo vizuálne pozorované pouze zanášenie pomocou organického znečistenia. Jak už bolo uvedeno, výluhy mohou obsahovať huminové látky, ktoré sa delia podľa svojej molekulovej hmotnosti na huminové kyseliny a fulvické kyseliny. Tyto látky si nesú obvykle záporný náboj (zeta potenciál približne 20 mV). Díky němu jsou schopné tvorit na elektrodializačních membránach vrstvu častic, která zpomaluje proces odsolení. Příklad takového chování je zobrazen na obrázku 4. V případě fulvických kyselin, které mají nižší molekulovou hmotnost byl pozorován i jejich průchod membránou do koncentrátu. Díky zápornému náboji fulvické kyseliny prochází především přes aniontově výmenné membrány, v nichž mohou být částečně zachytávány a způsobovat jejich žluté zbarvení. Proto bylo po ukončení odsolení výluhu aplikováno čištění membrán 1 % roztokem hydroxidu sodného. Výsledky referenčních solných testů, které charakterizují míru vyčištění membrán, jsou znázorněny na obrázku 4.

I pres žluté zbarvení aniontově výmenných membrán se zatím v kratším časovém horizontu nepotvrdilo nevratné zanášení membrán dané prítomnosťí fulvických kyselin ve výluhu. Obrázek 3 také ukazuje výrazné zpomalení průběhu solného testu uskutečněného po odsolení výluhu č. 2 (bez CIP) a následné navrácení k pôvodným hodnotám, ktoré vyjadruje kŕivka průběhu solného testu výluhu č. 2 po CIP. V grafu je také znázornený průběh solného testu na nepoužité membráně, ktorá je brán ako výchozí parametr k porovnaní míry zanášení.



Obrázek 4: Solné testy pro ověření zanášení membrán a jejich čištění po elektrodialýze (experimenty s výluhy č. 1 a 2)

Vliv organického znečištění na zanášení reverzně osmotických membrán byl oproti elektrodialýze minimální. Díky zápornému náboji aktivní polyamidové vrstvy membrány, byly huminové látky od povrchu membrány odpuzovány. Průběh reverzní osmózy byl tak limitován ve velké míře jen stoupajícím osmotickým tlakem, který narůstal díky zakoncentrování anorganických látek v retentátu (zvyšování výtěžku). Po každém experimentu prokázal solný test určitou míru zanášení svazku; ve všech případech však stačilo pouze modul vymýt kontinuálně destilovanou vodou, aby bylo dosaženo původních hodnot solného testu, který byl proveden pro nepoužitou membránu. Na obrázku 5 je zobrazen průběh reverzní osmózy pro tři skládkové výluhy. Výluhy č. 1 a 2 byly před procesem upraveny elektrodialýzou a k experimentům byl použit diluát. Výluh č. 3 úpravou pomocí elektrodialýzy neprošel.



Obrázek 5: Průběh reverzní osmózy za konstantního tlakového rozdílu při separaci odsolených (č. 1 a 2) a původních (č. 3) skládkových výluhů

Z obrázku 5 je patrné, že u odsolených skládkových výluhů bylo možné nastavit již od počátku vyšší hodnotu intenzity toku permeátu (fluxu) a jejich separace byla prováděna při nižších tlacích, než u neodsoleného výluhu č. 3. Počáteční intenzita toku permeátu při zpracování výluhu č. 3 (bez ED) byla limitována charakteristikou použitého čerpadla, které zvládalo nastavení maximálního pracovního tlaku pouze do 15 bar. U odsolených výluhů, zejména díky nízké hodnotě osmotického tlaku byly dosaženy výrazně vyšší hodnoty intenzity toku permeátu, a to i při téměř dvojnásobném stupni konverze (výtěžku permeátu) ve srovnání s neodsoleným výluhem.

Závěr

Byla vyvinuta integrovaná technologie zpracování odpadních vod ze skládek komunálního odpadu, která kombinuje pokročilé membránové procesy s účinnými konvenčními metodami předběžné úpravy. V navrženém systému elektrodialýza snižuje solnost skládkových výluhů, které jsou následně zpracovány reverzní osmózou. Permeát lze přímo vypouštět do vodoteče, nebo využívat jako kvalitní procesní vodu. Retentát RO může být recyklován zpět do tělesa skládky, neboť má při vysokém obsahu organických látek nízkou solnost.

Za účelem ověření této technologie byly prováděny vsádkové experimenty s reálným skládkovým výluhem z komunální skládky Svěbořice. Výsledky lze shrnout do následujících bodů:

- bylo ověřeno, že při zpracování skládkových výluhů lze účinně využít elektrodialýzu i reverzní osmózu; heterogenní iontově selektivní membrány vyráběné společností Mega a.s. a polyamidové reverzně osmotické membrány RE2540-BE (CSM, Saehan, Korea) prokázaly dobrou selektivitu a odolnost proti nevratnému zanášení;
- zapojením elektrodialýzy do procesu došlo ke snížení obsahu celkových rozpustěných látek na 18 % jejich původní hodnoty; z výluhu byly účinně odseparovány kationty K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ a Ca^{2+} , jakož i anionty Cl^- , CO_3^{2-} a SO_4^{2-} ; separace vícemocných iontů, zejména Fe^{3+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} a B^{3+} a organických látek měla nízkou účinnost;
- následná reverzní osmóza může být vzhledem k nízké solnosti nástřiku provozována při nízkých pracovních tlakových rozdílech, obvykle do 15 bar, a vysokých konverzních poměrech okolo 80 %;
- průběh obou membránových procesů je ovlivňován zanášením membrán huminovými látkami a případným srážením některých anorganických sloučenin. Přitom nejvyšší náchylnost k zanášení vykazují aniontově výměnné elektrodializační membrány;
- srážecí rovnováhy jsou ovlivňovány zejména hodnotou pH; pro odhad saturačních indexů lze využít standardní SW dodávaný výrobci membrán; riziko vysrážení uhličitanů vápenatého je velké již v surových výluzích, neboť hodnota LSI je kladná a dosahuje až hodnotu 2,5; pro dosažení hodnoty $LSI < -0,2$ je obvykle nutné snížení pH všech procesních proudů; ve výluzích byl vysoce překročen saturační index pro síran barnatý, avšak přítomné fulvické kyseliny lze považovat za přirozený antiscalant, který posune srážecí rovnováhu a zabraňuje při zvažovaných koncentracích srážení síranu barnatého na povrchu membrán; výluhy obsahovaly zvýšené množství železitých iontů, které přesahovalo doporučované limity, též rejekce reverzně osmotické membrány pro bór se pohybovala v závislosti na konverzním poměru od 46 do 70,5 %, což jsou hodnoty výrazně nižší než pro běžné jednomocné i vícemocné ionty;
- byla navržena a ověřena účinná metoda odstranění případného fyzikálního a chemického reverzibilního znečištění pomocí alkalického čištění.

Poděkování

Tato práce vznikla v rámci projektu TH01030661 "Kombinovaná membránová technologická linka čištění skládkových výluhů v kontejnerovém uspořádání" s podporou TAČR, v rámci projektu LO1418 "Progresivní rozvoj Membránového inovačního centra" podporovaného programem NPU I Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky s využitím infrastruktury Membránového inovačního centra a s podporou Univerzity Pardubice – projekt SGS-2018-003.

Literatura

1. Malý J., Šálek J.: Vodní hospodářství skládek domovního odpadu a čištění průsakových vod. CERM, 2002.
2. Honzajková Y., Kubal M., Podhola M., Patočka T., Šír M., Kocourek P.: Chem. Listy 105, 245 (2011)
3. Kulhavý M., Smolný M., Jiránková H., Cakl J.: Innovative remediation technologies - research and experience, ISSUE 9 (2017)
4. Peters T. A.: Desalination 119, 289 (1998).
5. Yanping L., Xiujin L., Baozhen W., Shuo L.: Front. Environ. Sci. Engin. China 2, 24 (2008).
6. Chianese A., Ranauro R., Verdone N.: Water Res. 33, 647 (1999).
7. Mikulášek, P. a kol. Tlakové membránové procesy. 1. Vydání. Praha, 2013.
8. Novák, L. a kol. Elektromembránové procesy. 1. vydání. Praha, 2014.

Membrane fouling and scaling in the treatment of landfill leachates by membrane technology

Michal KULHAVÝ^a, Jiří CAKL^a, Lukáš VÁCLAVÍK^b, Jiří MARŠÁLEK^b

^a University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, Institute of Environmental and Chemical Engineering, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic
e-mail: michal.kulhavy@upce.cz

^b MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, Czech Republic

Abstract

Leachate from municipal waste landfills is a very complex system that contains a large number of different substances depending on the age of the landfill, the seasonal climatic conditions, and the type of waste. As a result, landfill leachates can be toxic and environmentally hazardous. Their treatment is complicated and always requires a combination of several separation methods. This work deals with membrane fouling and scaling in the treatment of landfill leachate by means of electrodialysis and reverse osmosis. Real wastewater from the Svébořice municipal landfill was used for experiments. For modelling and evaluation of saturation indexes commercial programs ROSA (Dow Filmtec) and Systems Design (Toray) were used. The results of the experiments demonstrate that the electrodialysis integrated into the treatment system allows for achieving high conversion ratios (80 %). In addition, the reverse osmosis can be operated at low pressure differences. The progress of the membrane separation has been significantly affected by the leachate pre-treatment. An effective method to recover the systems from physical and chemical reversible fouling using alkaline clean in place was found and verified.

Keywords: Landfill leachate, Reverse Osmosis, Electrodialysis, Fouling, Scaling, Saturation Index

Odstraňování reziduí léčiv z vodních roztoků pomocí nanofiltrace

Jiří CUHORKA, Markéta KAŠPAROVÁ, Petr MIKULÁŠEK

*Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 53210 Pardubice
e-mail: cuhorka@seznam.cz*

Souhrn

Práce je zaměřena na využití nanofiltrace při odstraňování léčiv (diklofenak a ibuprofen) z vod. Nejprve byla vybraná komerčně dostupná nanofiltracní membrána (AFC 40) charakterizována pomocí demineralizované vody a následně i testována vzhledem k její schopnosti zvolená léčiva zachytit. Zkoumán byl vliv provozních podmínek, tj. především vliv tlakového rozdílu (5 – 30 bar), iontové síly (0 – 10 g.l⁻¹ NaCl) a objemového průtoku nástřiku (5 – 15 l.min⁻¹), na rejekci a intenzitu toku permeátu. Bylo prokázáno, že s rostoucím tlakovým rozdílem roste intenzita toku permeátu a zároveň i rejekce léčiv. Rejekce léčiv roste zároveň i s rostoucím objemovým průtokem nástřiku, naopak klesá s rostoucí iontovou silou (koncentrací NaCl v nástřiku). Z výsledků je zřejmé, že membrána AFC 40 je vhodná pro separaci uvedených léčiv z vod.

Klíčová slova: nanofiltrace, odstraňování, léčiva, diklofenak, ibuprofen.

Úvod

Mezi léčiva je možné řadit látky různých chemických struktur a fyzikálních vlastností. Tyto látky jsou navrhovány většinou tak, aby měly vysokou biologickou aktivitu již v malých množstvích a byly rezistentní k biodegradaci. Do životního prostředí (ŽP) se primárně dostávají po použití konečnými spotřebiteli, nejčastěji prostřednictvím odpadních vod^{1,2}.

Odpadní vody (OV) jsou v ČR převážně čištěny na čistírnách odpadních vod (ČOV), zahrnující standardní operace v rámci mechanického a biologického stupně čištění. Účinnost eliminace některých farmak v těchto zařízeních může při optimalizaci procesu čištění dosahovat až „100 %“. Žádný proces však není účinný pro všechna léčiva, která jsou běžně přítomná v OV. Během procesu odbourávání léčiv dochází k jejich transformaci na strukturně různé i podobné sloučeniny, které mohou mít stejnou, nižší nebo dokonce vyšší biologickou aktivitu, než původní molekula. Některá léčiva jsou díky svým vlastnostem a sklonem k bioakumulaci a perzistenci na ČOV odstraněna jen málo, nebo dokonce vůbec³.

Pokud léčivo a jeho produkty rozkladu nejsou úplně eliminovány na ČOV, dostávají se v nižších koncentracích s „vyčištěnou“ vodou do říčního recipientu, kde primárně působí na vodní organismy a další složky ŽP. Zemědělskou výrobou a také upravováním povrchových vod na dolních tocích řek na pitnou vodu se dostávají zpět k člověku a tím se jejich koloběh uzavírá³.

Problematikou co nejúčinnější eliminace léčiv z ŽP se v současnosti zabývá mnoho prací a je možné ji provádět mnoha technikami. Jedná se zejména o již zmíněné čištění na ČOV, adsorpce na aktivním uhlí, různé způsoby chemické oxidace apod^{4,5}. Mezi nimi mají své místo membránové tlakové procesy, zvláště pak ultrafiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza. Nanofiltrace a reverzní osmóza se vyznačují vysokou účinností oddělení léčiv z OV, která se pro většinu léčiv pohybuje v rozmezí 75 – 99 %^{4,5,6}. Nanofiltrace má proti reverzní osmóze přijatelnější náklady na provoz. V této práci byla nanofiltrace zvolena i z toho důvodu, že vyžaduje nižší tlakový rozdíl než reverzní osmóza, a díky tomu vykazuje i nižší spotřebu energie⁷.

Separacní schopnost membrány je možné vyjádřit pomocí rejekce membrány (R_0), která je definována jako podíl látky zadržené membránou k podílu látky přivedenému na membránu. Rejekci lze tedy vyjádřit v obecném tvaru:

$$R_0 = 1 - \frac{c_P}{c_F}$$

kde c_P značí koncentraci látky v permeátu a c_F její koncentraci v nástřiku.

Jelikož během membránového procesu dochází k hromadění zadržované látky u membrány (tzv. koncentrační polarizaci) je definována i tzv. skutečná rejekce membrány. Skutečnou rejekci můžeme zapsat v obecném tvaru:

$$R_{sk} = 1 - \frac{c_P}{c_M}$$

Koncentrace c_M je koncentrace dané látky u membrány.

Na základě filmového modelu, který popisuje vliv koncentrační polarizace, můžeme zapsat vztah mezi skutečnou rejekcí a pozorovanou rejekcí ve tvaru⁸:

$$R_{sk} = \frac{R_0 \exp(J/k)}{1 - R_0 [1 - \exp(J/k)]}$$

Koeficient přestupu hmoty, k , lze pro dané podmínky určit z kriteriální rovnice ve tvaru:

$$k = \frac{0,023 Re^{0,875} Sc^{0,25} D_{i,\infty}}{d_h}$$

Dalším základním parametrem popisujícím membránu je její vlastní výkon, který lze popsát pomocí tzv. intenzity toku permeátu (J). Je to objemový průtok permeátu vztažený na aktivní plochu membrány (A). Intenzitu toku permeátu lze vyjádřit ve tvaru:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dV_P}{d\tau}$$

Experimentální část

Nanofiltraci membrány

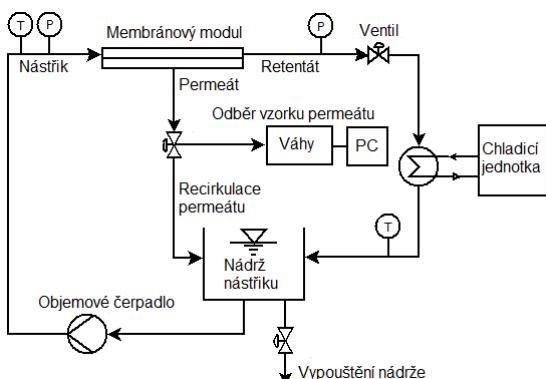
V experimentech byla použita tubulární NF membrána AFC 40 od výrobce PCI Membrane, PL. Membrána má vnitřní průměr 1,25 cm, délku 30 cm a efektivní separační plochu 240 cm². Rejekce CaCl₂ je pro tuto membránu 0,76. Maximální teplota nástřiku může být až 60 °C a pH v rozmezí 1,5 – 9,5⁹.

Nanofiltraci aparatura

Nanofiltrace roztoků léčiv byla provedena na aparatuře FT18 od firmy Armfield, GB ve vsádkovém uspořádání (viz Obrázek 1). Nástřik byl čerpán z nádrže o maximálním objemu 12 l pomocí pístového čerpadla P20/15-160 RE, Speck-Kolbenpumpenfabrick, G, do membránového modulu micro 240, PCI Membranes, PL, ve kterém byly sériově umístěny dvě tubulární NF membrány AFC 40 (efektivní separační plocha 240 cm²). Retentát byl veden membránovým ventilem, Thomson Valve Ltd, GB, do deskového chladiče, spojeného s chladicím zařízením TAE evo, Armfield, GB, a zpět do nádrže s nástříkem. Permeát byl z membránového modulu jímán do kádinky umístěné na předvážkách pro měření hmotnosti permeátu KERN 572-37, VERKON, ČR, propojených se SW pro snímání toku permeátu. Software pro snímání toku permeátu je program, navržený pro experimenty s membránovými procesy na Ústavu environmentálního a chemického inženýrství (FChT, Univerzita Pardubice). V programu je možné nastavit aktivní separační plochu membrány, časový interval snímání hmotnosti

permeátu, hustotu permeátu v g.cm^{-3} . Program poskytuje údaje o intenzitě toku permeátu v $\text{l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ v závislosti na čase experimentu.

Pro zachování konstantní koncentrace léčiva v nástřiku byl permeát (po získání 200 g) vracen zpět do nádrže s nástřikem. Teplotní čidlo je umístěno před membránovým modulem, tlaková čidla jsou umístěna před a za membránovým modulem. Nastavený tlakový rozdíl a teplota byly kontrolovány pomocí software FT18 Reverse Osmosis/Ultrafiltration Unit, Armfield, GB. Experimentální data byla vyhodnocena pomocí Microsoft Office Excel, Microsoft Corporation, USA.



Obrázek 1: Schéma nanofiltracní aparatury FT18, Armfield, GB

Podmínky měření a odběru vzorků

NF membrány byly vloženy na 24 h do demí vody. Poté byly umístěny do membránového modulu a pro zabránění změn struktury byly promývány demí vodou 2 h při tlakovém rozdílu 31 bar. Po stabilizování struktury membrán byl proměřen tok čisté vody membránou v rozmezí tlakových rozdílů 5 – 30 bar při teplotě $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ a pH cca 6,5 (standardní podmínky).

Nástříky, které obsahovaly ibuprofen (IBU) a diklofenak (DIC), byly proměřeny odděleně. Před každou výměnou nástříku s obsahem léčiv (nebo nástřík s IBU za nástřík s DIC), byl z aparatury původní nástřík vypuštěn, aparatura byla několikrát promyta demí vodou a následně byla napuštěna druhým nástříkem s obsahem léčiva. Nástřík IBU byl připraven rozmělněním poloviny tablety léčiva, následně převeden pomocí NaOH na svoji sodnou sůl, rozpuštěn v demí vodě a přefiltrován na 0,7 μm filtru. U DIC byly použity dvě tablety a na rozdíl od IBU nebylo nutné ho převádět na sodnou sůl. Tímto postupem byly připraveny nástříky o přibližné koncentraci 20 mg.l^{-1} . U obou léčiv byla zjišťována jejich rejekce v závislosti na tlakovém rozdílu v rozmezí 5 – 30 bar při standardních podmínkách.

Pro ustálení koncentrace léčiva v permeátu byla aparatura novým nástříkem promývána minimálně 4 h při 5 bar. Poté byla membrána ponechána v přítomnosti permeátu po dobu 72 h před dalším měřením. Před měřením vlivu tlakového rozdílu byla aparatura promývána nástříkem minimálně 2 h při 5 bar. Po dvou hodinách byl odebrán vzorek nástříku (cca 10 ml) a vzorek permeátu (cca 250 ml). Po odběru byl nástřík doplněn přibližně 250 ml demí vody a tlakový rozdíl byl zvýšen na 10 bar. Po hodině byl odebrán další vzorek permeátu (cca 250 ml), nástřík doplněn přibližně 250 ml demí vody a tlakový rozdíl byl opět zvýšen o 5 bar. Po hodině byl stejným způsobem odebrán další vzorek permeátu. Tento postup byl zachován až do dosažení tlakového rozdílu 30 bar, při kterém byl odebrán jak vzorek permeátu (cca 250 ml), tak i vzorek nástříku (cca 10 ml). Vzorky byly před dalším zpracováním a analýzou na HPLC uchovávány při teplotě 4°C .

U vzorku DIC byl zjišťován vliv různé iontové síly na jeho rejekci při standardních podmínkách. Zvyšování iontové síly v nástříku bylo dosaženo přídavkem NaCl nejprve na koncentraci cca 5 g.l^{-1} v nástříku a po proměření rejekce v závislosti na tlakovém rozdílu 5 – 30 bar, byla iontová síla zvýšena dalším přídavkem NaCl na konečnou koncentraci cca 10 g.l^{-1} v nástříku. Při této koncentraci byla opět proměřena rejekce v závislosti na tlakovém rozdílu 5 – 30 bar. Experimenty byly vždy proměřeny po

ustálení koncentrace soli v permeátu (3 hodnoty vodivosti stejné). Kontrola vodivosti byla provedena pomocí konduktometru Cond 340i + Tetracon 325, Fisher Scientific, G.

U vzorku IBU byl při použití membrány AFC 40 zkoumán vliv rychlosti proudění nástřiku. Závislost reakce IBU na objemovém průtoku nástřiku byla zkoumána v rozmezí $5 - 15 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ při aplikovaném tlakovém rozdílu 20 bar za standardních podmínek. Odběr vzorku permeátu byl po hodině po změně rychlosti průtoku nástřiku. Vzorek nástřiku byl odebrán při měření s průtokem nástřiku 5 a $15 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$.

Použité chemikálie a standardy

Chemikálie

- Demineralizovaná voda, vodivost $2 - 8 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (dále „demi voda“)
- Acetonitril HiPerSolv CHROMANORM pro LC, VWR International, ČR
- Metanol HiPerSolv CHROMANORM pro LC, VWR International, ČR
- 85 % kyselina mravenčí, Lachema, ČR
- 35 % kyselina chlorovodíková, Penta, ČR
- Hydroxid sodný p.a., Penta, ČR
- Chlorid sodný p.a., Lach-Ner, ČR
- Diclofenac AL Retarded – tablety s prodlouženým uvolňováním léčiva, jedna tableta obsahuje 100 mg sodné soli diklofenaku, ALIUD® PHARMA GmbH, G
- Ibuprofen Dr.Max 400 mg – potahované tablety, jedna tableta obsahuje 400 mg ibuprofenu, Dr. Max Pharma Ltd, GB

Standardy

- Diklofenak sodná sůl, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, D (viz tabulka 1)
- (\pm) Ibuprofen (70280; > 99 %), Cayman Chemical Company, USA (viz tabulka 1)

Tabulka 1: Charakteristiky zkoumaných léčiv

Léčivo	Molekulová hmotnost ⁵ (g.mol ⁻¹)	pKa ⁵	Náboj při pH 7 ⁵	D _{i,∞} sodných solí ^{10,11} (x10 ⁻⁹ m ² .s ⁻¹)	r _{i,sodných solí} ¹² (x10 ⁻⁹ m)
Diklofenak	296,15	4,08	záporný	0,76	0,321
Ibuprofen	206,28	4,47	záporný	0,57	0,432

Identifikace a kvantifikace analytu

Nástříky a koncentráty léčiv připravených metodou extrakce na pevné fázi (SPE) byly analyzovány pomocí HPLC s detektorem diodového pole (DAD). Analyty byly identifikovány porovnáním retenčních časů (t_r) se standardy a kvantifikovány byly metodou externí kalibrace. Pro tento účel byly připraveny kalibrační roztoky s koncentrací analytu v rozsahu $100 - 0,1 \text{ mg.l}^{-1}$, ředěním zásobního roztoku standardu o koncentraci $100 - 0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ ředěním zásobního roztoku standardu o koncentraci 100 mg.l^{-1} a kalibrační roztoky s koncentrací analytu $1,5 - 0,05 \text{ mg.l}^{-1}$, které byly před aplikací do HPLC zkonzentrovány SPE metodou stejně jako vzorky permeátů.

Izolace analytu

Sledovaná léčiva byla izolována metodou extrakce na pevné fázi (SPE). K tomu účelu byly použity SPE kolonky Oasis HLB 3CCC Cartridge, Waters, USA. Extrakce byla provedena na manifoldu CHROMABOND®, MACHERY-NAGEL, G, připojeného na vývěru MF 2C, VACUUMBRAND GmbH, G.

Objemy permeátů a způsob extrakce byly zvoleny na základě doporučení od výrobce kolonek Oasis HLB¹³ a práce, zabývající se stanovením IBU a DIC v povrchových a odpadních vodách¹⁴. Mírná modifikace postupu byla provedena na základě předchozích zkoušek. Obě léčiva byla extrahována z 200 ml permeátu, ze kterého byly získány 2 ml koncentrátu v metanolu (MeOH). Postup pro extrakci byl následující:

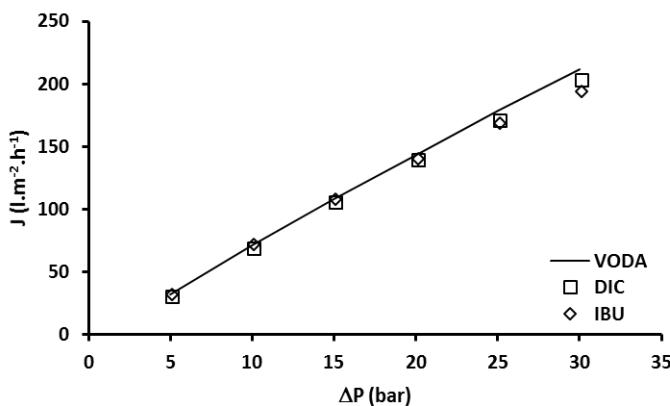
- aktivace kolonky 6 ml MeOH
- promytí 3 ml 0,01M HCl
- okyselení vzorku 0,1M HCl na pH přibližně 2
- extrakce vzorku
- promytí kolonky 10 ml demí vody
- eluce kolonky MeOH se záchytou do dvou zkumavek: 2 ml (eluce A) + 2 ml (eluce D)
- koncentrát s IBU byl navíc sušen na třepačce Rotamax 120, Heidolph, G, přes noc při teplotě 20 °C

Přesný objem elučního činidla byl stanoven diferenčním vážením zkumavek před a po eluci, popř. před elucí a po sušení.

Výsledky a diskuse

Vliv tlakového rozdílu na intenzitu toku permeátu a rejekci léčiv

Nejprve byl proměřen vliv tlakového rozdílu na intenzitu toku permeátu demineralizované vody. Směrnice této závislosti (přímky) nám udává permeabilitu membrány L_p . Permeabilita demineralizované vody pro membránu AFC 40 byla během 14 dní stanovena 3x (odchylka byla do 5 %) a průměrná hodnota byla $7,1 \text{ l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.

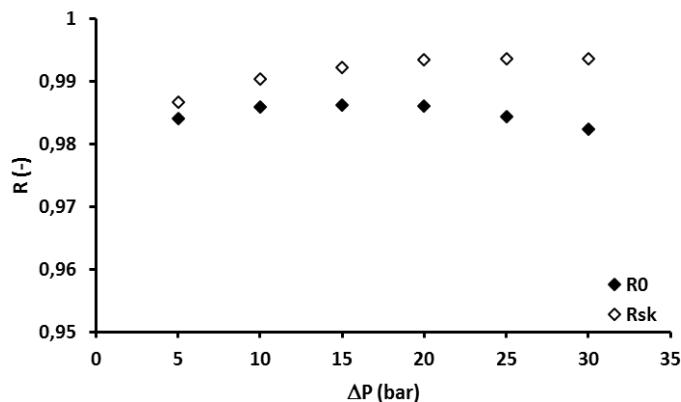


Obrázek 2: Závislost intenzity toku permeátu na tlakovém rozdílu

V dalším kroku byly proměřovány roztoky obsahující IBU a DIC. Díky nízkým koncentracím se neprojevil vliv osmotického tlaku a případné zanášení membrány a zjištěné intenzity toku permeátu IBU a DIC se výrazně nelišily od intenzity toku čisté vody. Vliv tlakového rozdílu na skutečnou a pozorovanou rejekci IBU a DIC je uveden na obrázcích 3 a 4. Z nich je patrné, že skutečné rejekce IBU a DIC jsou vyšší, než jsou jejich pozorované rejekce. Rozdíl mezi jednotlivými body představuje vliv koncentrační polarizace.

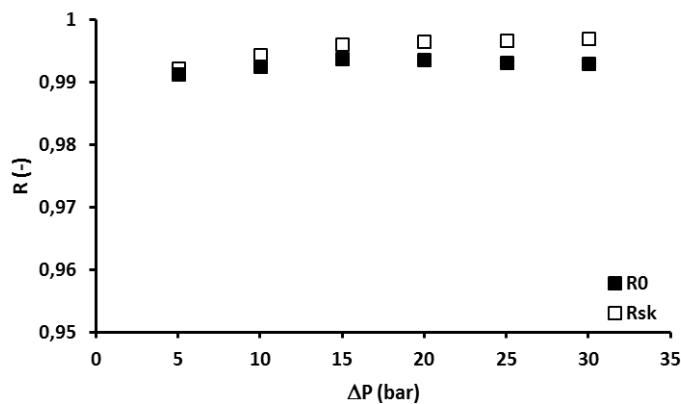
Ibuprofen byl na membráně AFC 40 nejlépe zadržen při tlakovém rozdílu v rozmezí 15 – 20 bar. Další zvyšování tlakového rozdílu způsobovalo vyšší vliv koncentrační polarizace, který se projevil snižováním

pozorované rejekce. Skutečná rejekce se vzrůstajícím tlakovým rozdílem stále roste. Pozorovaná rejekce dosahuje max. hodnotu 98,6 % při optimálním tlakovém rozdílu (15 – 20 bar).



Obrázek 3 Závislost pozorované a skutečné rejekce ibuprofenu na tlakovém rozdílu

Diklofenak byl membránou AFC 40 velmi dobře zadržen již při tlakovém rozdílu 5 bar (pozorovaná rejekce byla vyšší než 99 %). Další zvyšování tlakového rozdílu nezpůsobilo výraznou změnu v rejekci DIC. Maximální hodnota pozorované rejekce je 99,7 % a nachází se opět v rozmezí aplikovaného tlakového rozdílu 15 – 20 bar.

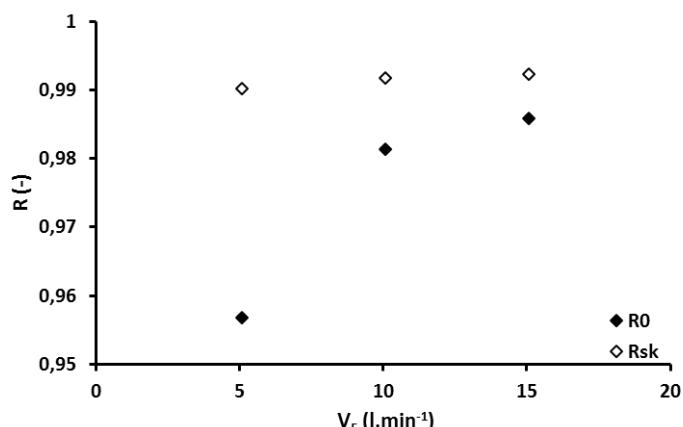


Obrázek 4: Závislost pozorované a skutečné rejekce diklofenaku na tlakovém rozdílu

Vliv rychlosti proudění nástřiku na rejekci ibuprofenu

Vliv objemového průtoku, resp. rychlosti proudění nástřiku, byl zkoumán na membráně AFC 40 při tlakovém rozdílu 20 bar. Objemový průtok byl zvolen v rozsahu $5 - 15 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$, což odpovídá rychlostem proudění nástřiku (u) $0,7 - 2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Z těchto hodnot je možné určit hodnotu Re v rozmezí $9,5 - 28,5 \cdot 10^3$. Z určených hodnot Re vyplývá, že měření probíhala v turbulentní oblasti proudění.

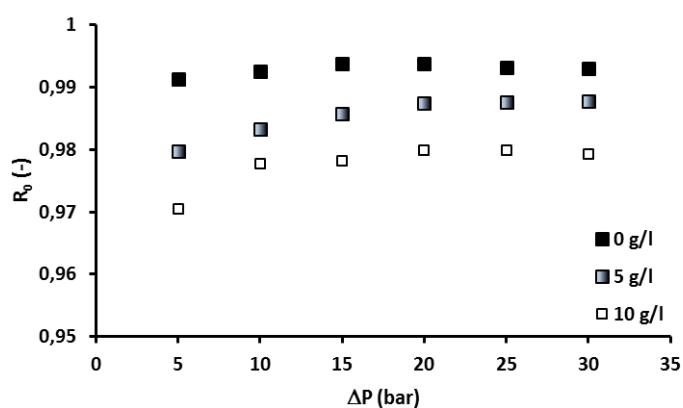
Z obrázku 5 je patrný relativně významný pokles pozorované rejekce z cca 98,2 % při průtoku $10 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ na hodnotu 95,7 % při $5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Tento pokles byl opět způsoben vlivem koncentrační polarizace. Hodnota skutečné rejekce, kterou neovlivňuje koncentrační polarizace, zůstala konstantní (byla v rozmezí 99 – 99,3 % při průtocích nástřiku od $5 - 15 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$).



Obrázek 5: Závislost pozorované a skutečné rejekce ibuprofenu na rychlosti proudění nástřiku

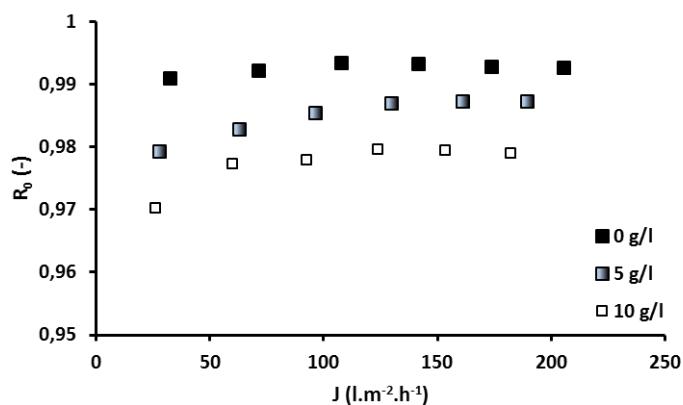
Vliv iontové síly na rejekci diklofenaku

U DIC byl zjištován vliv iontové síly. Vzrůstající iontová síla nástřiku byla simulována zvyšující se koncentrací NaCl v nástřiku. Byly měřeny roztoky prosté NaCl a roztoky s koncentrací 5 a 10 g.l⁻¹. Tento typ experimentu přibližuje nástřik reálným podmínkám. Rostoucí iontová síla roztoku působila pokles jak intenzity toku permeátu, tak i rejekce léčiva membránou AFC 40. Nejvýraznější pokles intenzity toku permeátu i rejekce byl při změně obsahu NaCl z 0 g.l⁻¹ NaCl na 5 g.l⁻¹ NaCl (viz Obrázek 6). Rozdíl mezi křivkami představuje vliv iontové síly. Z předchozí části je zřejmé, že rejekce roste s rostoucí intenzitou toku permeátu (s rostoucím tlakovým rozdílem). Pokles rejekce by bylo možné přisuzovat snížení intenzity toku permeátu s rostoucí iontovou silou. Tento pokles intenzity toku permeátu je způsoben vzrůstající koncentrací NaCl a tedy rostoucím osmotickým tlakem, který snižuje hnací sílu.



Obrázek 6: Závislost pozorované rejekce diklofenaku na tlakovém rozdílu pro různé koncentrace NaCl v nástřiku

Z obrázku 7 je ale patrné, že snížení intenzity toku permeátu nemá takový vliv na snížení pozorované rejekce léčiva. Při zvýšení iontové síly se uplatní „stínící“ efekt, kdy ionty v roztoku překryjí náboj membrány¹⁵. Díky tomu klesá vliv elektrostatického odpuzování mezi záporně nabité membránou AFC 40 a záporně nabitym léčivem. Při nejvyšší koncentraci NaCl v nástřiku lze pravděpodobně již zanedbat vliv elektrostatického efektu. Z porovnání hodnot pozorovaných rejekcí bez přídavku soli a při koncentraci NaCl 10 g.l⁻¹ (99,7 vs. 98 %) je zřejmé, že hlavním separačním mechanismem pro separaci diklofenaku je síťový efekt.



Obrázek 7: Závislost pozorované rejekce diklofenaku na intenzitě toku permeátu pro různé koncentrace NaCl v nástřiku

Závěry

Práce byla zaměřena na testování možnosti uplatnění nanofiltracní membrány AFC 40 při odstraňování reziduí léčiv z vody. Za tímto účelem byly testovány vodné roztoky ibuprofenu a diklofenaku. Testování bylo prováděno při tlakových rozdílech od 5 do 30 bar. Bylo prokázáno, že intenzita toku permeátu a skutečná rejekce roste s rostoucím tlakovým rozdílem. Při zvolených podmínkách je nejvhodnější použít tlakový rozdíl v rozmezí 15 – 20 bar, nad touto hodnotou se výrazněji projeví koncentrační polarizace a pozorovaná rejekce začne klesat. Bylo dosaženo maximální hodnoty pozorované rejekce 98,6 % v případě ibuprofenu a 99,7 % u diklofenaku. Dále byl zkoumán vliv iontové síly na rejekci diklofenaku. Zde bylo prokázáno, že s rostoucí koncentrací soli klesá rejekce membrány, i když tento pokles není výrazný (např. při tlakovém rozdílu 20 bar se rejekce sníží z 99,3 % na hodnotu 98 % při koncentraci NaCl v nástřiku 10 g.l⁻¹). S ohledem na stanovené vysoké hodnoty rejekce membrány pro zvolená léčiva a relativně vysoké hodnoty intenzity toku permeátu je možné tuto membránu doporučit pro odstraňování reziduí uvedených léčiv z vod.

Seznam symbolů a zkratek

Zkratky

UF	ultrafiltrace
NF	nanofiltrace
RO	reverzní osmóza
IBU	ibuprofen
DIC	diklofenak

Veličiny a jednotky

A	plocha membrány	(m ²)
c	koncentrace	(g.l⁻¹)
d _h	hydraulický průměr	(m)
D _{i, ∞}	difuzní koeficient složky (léčiva) při nekonečném zředění	(m ² .s⁻¹)
J	intenzita toku permeátu	(l.m⁻².h⁻¹)
k	koeficient přestupu hmoty	(m.s⁻¹)
R ₀	pozorovaná rejekce	(-)
R _{sk}	skutečná rejekce	(-)
Re	Reynoldsovo kritérium	(-)
Sc	Schmidtovo kritérium	(-)
Sh	Sherwoodovo kritérium	(-)
η	dynamická viskozita vody	(Pa.s)
φ	hustota vody	(kg.m⁻³)

indexy

F	nástřik
M	membrána (u membrány)
P	permeát
R	retentát

Poděkování

Tento výzkum byl realizován za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (Rozvoj výzkumné organizace).

Literatura

1. VÁŇA M., WANNER F., MATOUŠOVÁ L.; FUKSA J. Možnosti odstraňování vybraných specifických polutantů v ČOV, Vodohospodářské technicko-ekonomické informace. 2010, 52, 1 – 2.
2. ECO TREND RESEARCH CENTRE S.R.O. Ministerstvo životního prostředí. Optimalizace nakládání s kaly z komunálních čistíren odpadních vod [Online]. 2015 [cit. 2018-3-6] Dostupné z: http://www.mzp.cz/cz/projekty_po8_opzp_2007_2013.
3. PEAKE B.; BRAUND R.; TONG A., TREMBLAY L. Life-Cycle of Pharmaceuticals in the Environment, Elsevier, 2016. ISBN: 978-1-907568-25-1.
4. VONA A., DI MARTINO F., GARCIA-IVARS J., PICÓ Y., MENDOZA-ROCA J.-A. IBORRA-CLAR M.-I. Comparison of different removal techniques for selected pharmaceuticals. Journal of Water Process Engineering. 2015, 5, 48 – 57.
5. TAHERAN M., BRAR S. K., VERMA M., SURAMPALLI R. Y., ZHANG T. C., VALERO J. R. Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters, Science of the Total Environment. 2016, 547, 60 – 77.
6. QUINTANILLA V. A. Y. Rejection of Emerging Organic Contaminants by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes: Effects of Fouling, Modelling and Water Reuse. CRC Press/Balkema, Leiden 2010.
7. BOLONG N.; ISMAIL AF.; SALIM MR.; MATSUURA T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, Desalination. 2009, 239(1-3), 229 – 246.
8. GHERASIM C.-V., HANCKOVÁ K., PALARČÍK J., MIKULÁŠEK, P. Investigation of cobalt(II) retention from aqueous solutions by a polyamide nanofiltration membrane, Journal of Membrane Science. 2015, 490, 46 – 56.
9. PCI MEMBRANES. Tubular Membranes [Online]. 2016 [cit. 2018-3-6]. Dostupné z: <http://pcimemtech.com/download/13/Membrane-Information.pdf>.
10. BEŠTER-ROGAČ M. Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs Ion Mobility: A Conductometric Study of Salicylate, Naproxen, Diclofenac and Ibuprofen Dilute Aqueous Solution, Acta Chimica Slovaca. 2009, 56(1), 70–77.
11. SU W. C., CHOU CH. H., WONG D. S. H., LI M, H. Diffusion coefficients and conductivities of alkylimidazolium tetrafluoroborates and hexafluorophosphates, Fluid Phase Equilibria. 2007, 252(1-2), 74 – 78.
12. OZAKI H., LI H. Rejection of organic compounds by ultra-low pressure reverse osmosis membrane, Water Research. 2002, 36(1), 126 – 127.
13. WATERS. Care and use manual – Oasis HLB Cartridges and 96-Well Plates [Online]. 2014 [cit. 2018-3-6]. Dostupné z: <http://www.waters.com/webassets/cms/support/docs/715000109.pdf>.
14. VYDROVÁ, L. Využití separačních metod pro studium biologicky aktivních látek ve vodách, Brno, 2011. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická.
15. LUO J., WAN Y. Effect of pH and salt on nanofiltration-a critical review, Journal of Membrane Science. 2013, 438, 18 – 28.

Removal of Drug Residues from Aqueous Solutions by Nanofiltration

Jiří CUHORKA, Markéta KAŠPAROVÁ, Petr MIKULÁŠEK

*Institute of Environmental and Chemical Engineering, Faculty of Chemical Technology,
University of Pardubice, Studentska 573, 532 10 Pardubice*

Summary

The work is focused on the use of nanofiltration in the removal of drugs (diclofenac and ibuprofen) from water. First, the commercially available nanofiltration membrane (AFC 40) has been characterized by demineralised water and the ability of the membrane to reject these drugs was then tested. The effect of operating conditions on the rejection and the permeate flux is evaluated. Operating condition are mainly the effect of pressure difference (5 – 30 bar), ionic strength (0 – 10 g.l⁻¹ NaCl) and volumetric flow rate (5 – 15 l.min⁻¹). It has been shown that increasing the pressure difference increases the intensity of the permeate flow and also the drug rejection. Drug rejection also increases with increasing bulk feed flow rates, but decreases with increasing ionic strength (NaCl concentration in feed). It is clear from the results that the AFC 40 membrane is suitable for separating drugs from water.

Keywords: Nanofiltration, removal, drugs, diclofenac, ibuprofen.

Sledování pesticidů ve vodách s využitím voltametrických metod

Renáta ŠELEŠOVSKÁ, Lenka JANÍKOVÁ, Jaromíra CHÝLKOVÁ

Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Univerzita Pardubice,
Studentská 573, 532 10 Pardubice,
e-mail: renata.selesovska@upce.cz

Souhrn

Pesticidy jsou látky celosvětově hojně využívané zejména v zemědělství, které ale mohou mít i řadu negativních dopadů na kvalitu životního prostředí, vodní organismy, rostliny, živočichy i člověka. Proto je třeba mít k dispozici citlivé analytické metody pro jejich stanovení v jednotlivých složkách prostředí. Vzhledem k tomu, že řada pesticidních látek je elektrochemicky aktivní, je možné pro jejich monitorování použít voltametrii. Cílem této práce je shrnutí možností voltametrických metod s využitím stříbrné pevné amalgámové a borem dopované diamantové elektrody při stanovení pesticidních látek na základě sledování jejich redukčních nebo oxidačních reakcí. Byly vyvinuty konkrétní metody a optimalizovány parametry stanovení herbicidů linuronu, metamitronu, metribuzinu, picloramu, terbutrynu, triasulfuronu a triclopyru a insekticidů imidaclopridu, methiocarbu a pymetrozinu.

Klíčová slova: Pesticidy, monitoring, voltametrie, stříbrná pevná amalgámová elektroda, borem dopovaná diamantová elektroda.

Úvod

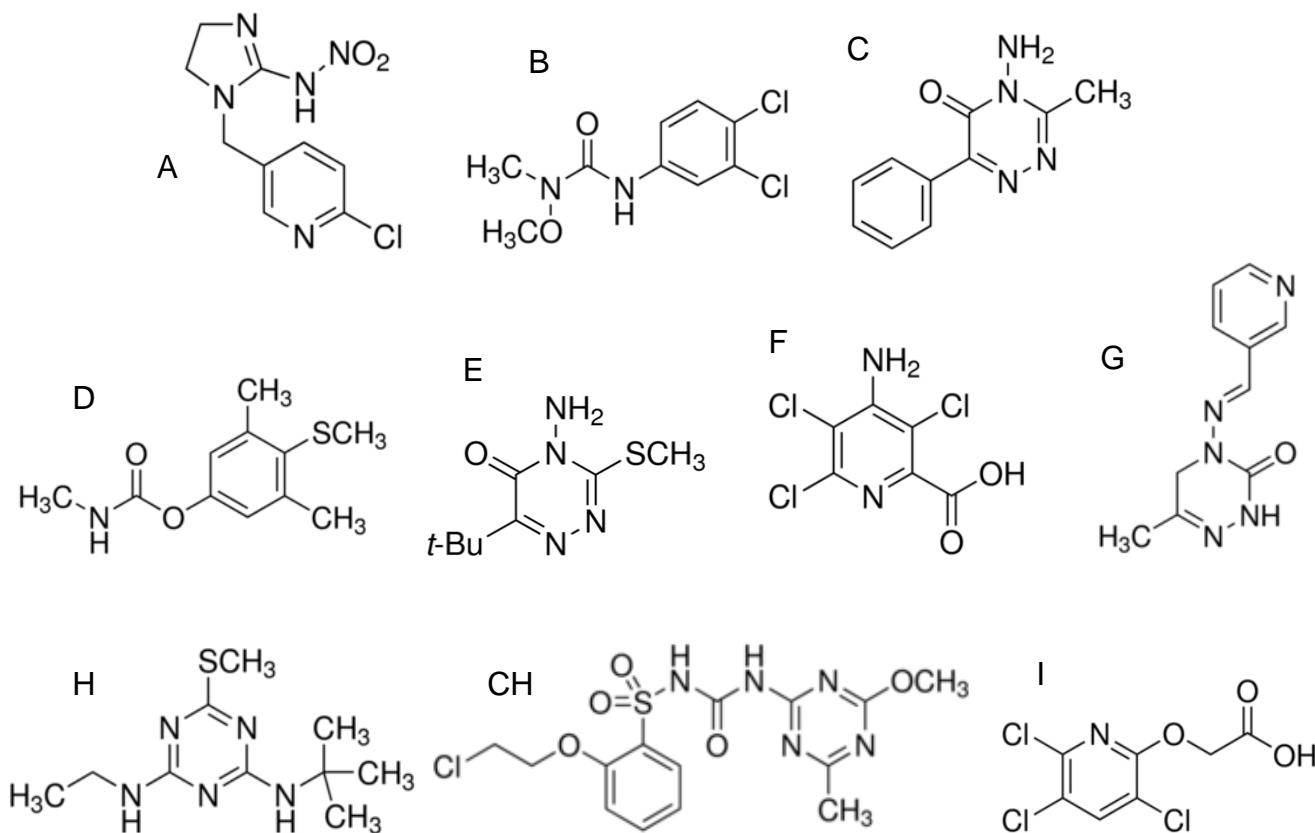
Pesticidy jsou prostředky chemického nebo biologického charakteru, které se používají zejména na ochranu zemědělských plodin proti rostlinným a živočišným škůdcům, a jejich aplikace vede k růstu zemědělské produkce i její kvality. Využívají se rovněž při prevenci, potlačení, odpuzení nebo kontrole různých škůdců během výroby, skladování, transportu či distribuce potravin, zemědělských komodit a krmiv. Obecně se jedná o látky anorganického nebo organického původu používané na ochranu užitkových rostlin v zemědělství a lesnictví, proti plevelům, houbám a živočišným škůdcům. Pesticidy nalezly uplatnění i ve vodním hospodářství, kde slouží například k likvidaci některých vodních rostlin, redukci zooplanktonu apod. V neposlední řadě brání šíření některých onemocnění, která jsou přenášena např. komáry, klíšťaty a jiným hmyzem. Celosvětově množství používaných pesticidních látek neustále roste, což souvisí se zvyšujícím se rizikem znečištění půdy, vod a ovzduší, intoxikace zemědělských produktů nebo ohrožení vegetace a živočichů vyskytujících se volně v přírodě. Pesticidy jsou obvykle těžko rozložitelné, u člověka se mohou kumulovat v organismu a způsobovat chronická onemocnění¹⁻³.

Vzhledem k možným negativním dopadům pesticidů je nutné mít k dispozici citlivé a selektivní metody pro jejich stanovení v jednotlivých složkách životního prostředí i v biologickém materiálu. Nejčastěji se pro tyto účely využívají chromatografické metody s různými detekčními systémy⁴⁻⁶. Tyto metody jsou obvykle instrumentálně i časově náročné a vyžadují často složitou úpravu vzorku před vlastní analýzou^{7, 8}. Vzhledem k tomu, že řada pesticidních látek je elektroaktivní, nabízí se pro jejich stanovení rovněž elektrochemické, např. voltametrické metody⁹. Jejich výhodou je malá instrumentální i časová náročnost, jednoduchá obsluha a rovněž možnost využití při analýzách přímo v terénu pomocí přenosných analyzátorů. Rovněž nakládání se vzorkem před analýzou je často velmi jednoduché, např. při analýze vod stačí obvykle pouze přídavek základního elektrolytu pro zajištění vodivosti prostředí. Voltametrie byla v minulosti spojována zejména se rtuťovými elektrodami, jejichž využívání v praxi je však v současnosti omezováno v souvislosti s obavami z toxicity rtuti, resp., jejich par a organokovových sloučenin^{10, 11}. Jedním z hlavních trendů v současné elektroanalytické chemii je proto vývoj nových elektrodových materiálů případně modifikace stávajících, které by jednak mohly nahradit rtuťové elektrody při sledování redukčních reakcí nebo by přinášely vylepšení některých konkrétních

analytických parametrů, zejm. citlivosti, selektivity, mezí detekce a stanovitelnosti. Důležitá je i jejich slučitelnost s tzv. zelenou analytickou chemií, která požaduje minimální toxicitu elektrodových materiálů.

Mezi elektrodové materiály, jež mohou nahradit rtuť při sledování redukčních reakcí biologicky aktivních látek, mezi něž se řadí i pesticidy, patří stříbrná pevná amalgámová elektroda (silver solid amalgam electrode, AgSAE)¹². AgSAE představuje určitý kompromis mezi rtuťovými a pevnými elektrodami. Vzhledem k přítomnosti rtuti v elektrodovém materiálu si zachová velice dobré elektrochemické vlastnosti, zejména vysoké přepětí vodíku a možnost elektrochemické regenerace povrchu. Protože se jedná o pevnou elektrodu, je také dostatečně mechanicky odolná, stabilní a může na rozdíl od rtuťových elektrod sloužit i v průtokových systémech nebo terénních analyzátorech. Navíc materiál elektrody je netoxický. V praxi se používá nejčastěji leštěná (polished, p-) AgSAE, jejíž povrch je pevný bez přítomnosti kapalné rtuti, nebo varianta s povrchem modifikovaným rtuťovým meniskem (m-AgSAE), jejíž vlastnosti jsou díky malému množství rtuti na povrchu nejblíže elektrodám rtuťovým^{13, 14}. Amalgámové elektrody našly široké uplatnění jak při stanovení anorganických^{14, 15} i organických látek^{16, 17}, tak v oblasti analýzy DNA¹⁸ a proteinů¹⁹. Elektrodovým materiálem, který přináší nové možnosti v oblasti elektroanalytické chemie, je borem dopovaný diamant (BDD)²⁰, jenž se připravuje chemickou depozicí par. Elektrody z tohoto materiálu umožňují měření v širokém potenciálovém rozsahu a tedy sledování jak oxidačních, tak redukčních reakcí. Dále vykazují malý šum, jejich povrch má parafinický charakter, takže obvykle nedochází k adsorpci látek, čímž jsou minimalizovány problémy s pasivací elektrody²¹. V praxi se BDDE používají nejčastěji při analýze organických látek²²⁻²⁵.

Předmětem této práce je studium možností voltametrických metod ve spojení s AgSAE a BDDE v oblasti monitorování obsahu pesticidů v prostředí, zejména ve vodách. Byla vyvinuta řada metod založených na redukci nebo oxidaci vybraných pesticidních látek (obrázek 1), které byly úspěšně použity při analýze komerčně dostupných pesticidních přípravků a přírodních vod.



Obrázek 1: Strukturní vzorce analyzovaných pesticidů: A – imidacloprid, B – linuron, C – metamitron, D – methiocarb, E – metribuzin, F – picloram, G – pymetrozin, H – terbutryn, CH – triasulfuron, I – triclopyr

Experimentální část

Chemikálie

Všechny chemikálie použité pro přípravu základních elektrolytů a standardních roztoků byly čistoty p.a. (pokud není uvedeno jinak). Brittonův-Robinsonův pufr (BRB) v rozsahu pH 2-12 byl připravován mísením kyselé a alkalické složky pod pH-metrem. Kyselou složku představoval roztok 0,04M H₃PO₄, 0,04M H₃BO₃ a 0,04M CH₃COOH, alkalickou složkou byl roztok 0,2M NaOH (vše Lachema, ČR). Roztoky H₂SO₄ o různých koncentracích byly připravovány ředěním koncentrované kyseliny (Ing. Petr Švec – PENTA, ČR) destilovanou vodou (vodivost < 0.05 µS cm⁻¹, Milli-Q-Gradient, Millipore, ČR). Organická rozpouštědla používaná na přípravu zásobních roztoků analyzovaných pesticidů (methanol, ethanol, acetonitril) pocházela od firmy Ing. Petr Švec – PENTA, ČR. Standardní roztoky jednotlivých pesticidů o koncentraci 0,01 nebo 0,001 M (imidacloprid, linuron, metamitron, methiocarb, metribuzin, picloram, pymetrozin, terbutryn, triasulfuron a triclopyr; všechny Sigma-Aldrich, ČR) byly připraveny rozpuštěním ve vhodném rozpouštědle v závislosti na rozpustnosti látek, konkrétně v destilované vodě, methanolu, ethanolu nebo acetonitrili. Připravené zásobní roztoky byly uchovávány v lednici bez přístupu světla. Roztoky o nižších koncentracích byly připravovány denně čerstvě ředěním příslušným elektrolytem.

Instrumentální vybavení

Eco-Tribo polarograf (Polaro-Sensors, ČR) se softwarem POLAR.PRO 5.1²⁶ a AUTOLAB PGSTAT 12 (Metrohm Autolab, Nizozemí) se softwarem NOVA 1.11 byly použity pro všechna realizovaná voltametrická měření. Tříelektrodový elektrochemický článek byl tvořen m-, p-AgSAE (Eco-Trend Plus, ČR) nebo BDDE (Windsor Scientific, UK) jako pracovními elektrodami, nasycenou argentchloridovou (Ag|AgCl(KCl), nasyc.) referentní elektrodou a platinovým drátkem jako pomocnou elektrodou (obě Monokrystaly, ČR).

Pro měření pH byl využíván Accumet pH-meter AB150 (Fisher Scientific, ČR) a pro usnadnění rozpouštění analytů sloužila ultrazvuková lázeň Bandelin Sonorex (Schalltec GmbH, SRN). V případě redukčních měření s využitím amalgámových elektrod byl z roztoku vzorku se základním elektrolytem před měřením odstraňován kyslík probubláváním dusíkem (třída čistoty 4,0; Linde, ČR). Všechna měření probíhala při laboratorní teplotě (23±2 °C).

Pracovní postupy

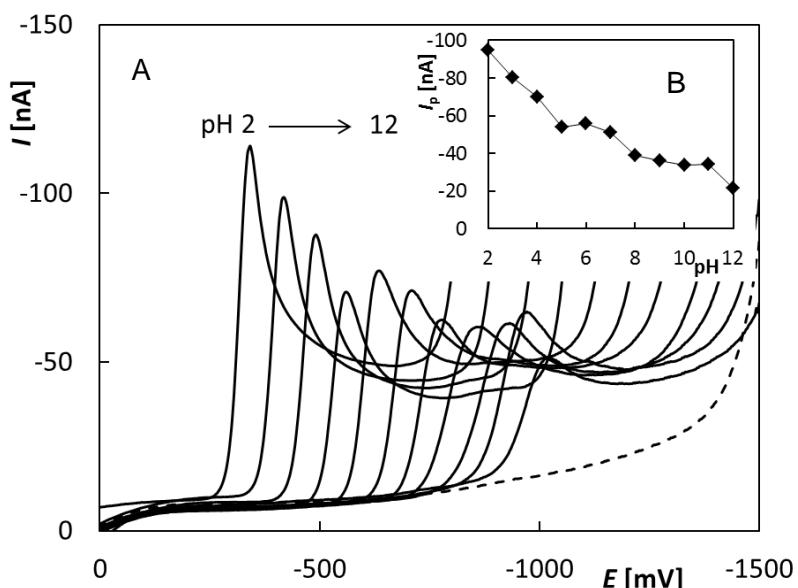
Pro studium voltametrického chování analyzovaných látek byla vždy použita cyklická (CV) nebo stejnosměrná voltametrije (DCV) a byly měřeny závislosti proudových signálů na pH elektrolytu a rychlosti polarizace elektrody. Pro vlastní vývoj voltametrické metody stanovení látek byla obvykle optimalizována diferenční pulzní voltametrije (DPV) a v některých případech se ukázala vhodnější square wave voltametrije (SWV). Vždy byly testovány základní parametry jako počáteční (E_{poc}) a konečný (E_{kon}) potenciál, rychlosť polarizace (v), výška a šířka pulzu u DPV a potenciálový krok, amplituda (A) a frekvence (f) u SWV. V případě AgSAE byly optimalizovány podmínky regenerace povrchu mezi měřeními a u BDDE její elektrochemická předúprava. S využitím metod s navrženými parametry byly proměřeny koncentrační závislosti pro jednotlivé studované látky a byly vypočteny základní statistické parametry jako lineární dynamický rozsah (LDR), limit detekce (LOD), relativní směrodatná odchylka opakovaného měření (RSD_M) nebo RSD opakovaného stanovení (RSD_S). Parametry kalibračních přímek a intervaly spolehlivosti byly vypočteny pomocí programu OriginPro9 (OriginLab Corporation, USA) na hladině významnosti 0,05. LOD byly vypočítány jako 3× směrodatná odchylka úseku dělená směrnicí kalibrační přímky²⁷.

Reálné vzorky byly pro analýzu připravovány ve všech případech stejně. Vhodná navážka pesticidních přípravků byla pomocí ultrazvukové lázně rozpouštěna ve vhodném organickém rozpouštědle. Vzhledem k tomu, že v analyzovaných vzorcích přírodních vod se uvedené pesticidy běžně nevyskytovaly, byly tyto vody obohaceny přídavky standardů jednotlivých látek na známou koncentraci. Před analýzou byly vzorky pouze naředěny základním elektrolytem. Vlastní stanovení probíhalo metodou standardního přídavku, kdy byly ke vzorku do polarografické nádobky vždy přidány minimálně 2 – 3 přídavky standardního roztoku o známé koncentraci analytu.

Výsledky a diskuse

Na úvod každé studie byly změřeny cyklické voltamogramy jednotlivých analyzovaných látek a byla ověřena jejich elektroaktivita, tedy zda poskytují analyticky využitelné redoxní signály na vybraných pracovních elektrodách. Vzhledem k použitým elektrodotovým materiálům se vždy jednalo o sledování redukčních reakcí analytů na AgSAE a oxidačních procesů na BDDE. Některé pesticidy poskytovaly jak redukční, tak oxidační signál, a proto byly vyvinuty metody stanovení s využitím jak BDDE, tak AgSAE. Co se týče AgSAE, některé analyty poskytovaly proudovou odezvu na pevném povrchu p-AgSAE bez přítomnosti kapalné rtuti i na m-AgSAE, jiné pouze na elektrodě s povrchem modifikovaným rtutí. Přehled pesticidů, jež byly na našem pracovišti analyzovány, je uveden v tabulce 1 (cit. ²⁸⁻³⁸).

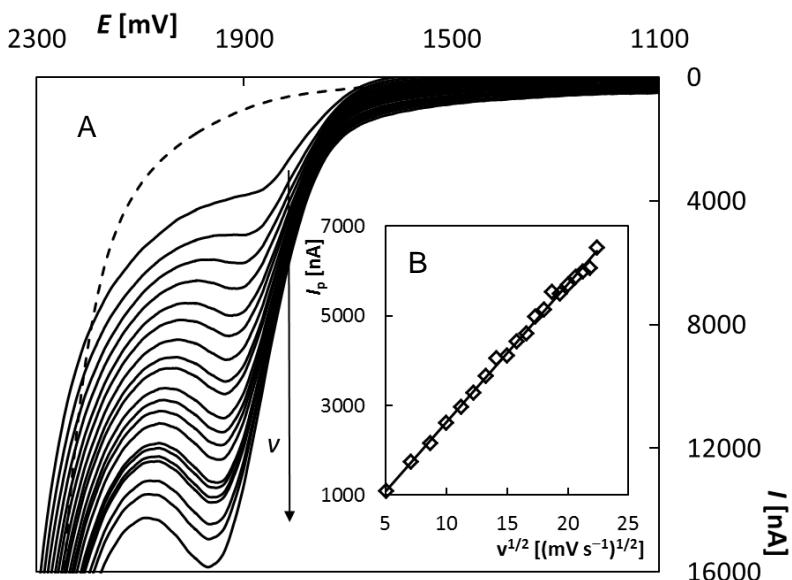
Volba základního elektrolytu je velmi důležitá, protože prostředí (zejm. pH) významně ovlivňuje probíhající redoxní reakce, tvar a polohu odpovídajících proudových signálů. Na obrázku 2 je pro ilustraci uveden příklad voltamogramů herbicidu metamitronu ($1,0 \times 10^{-5}$ M) naměřených na m-AgSAE v prostředí BRB v rozsahu pH 2 – 12. Je vidět, že výška píku (I_p) postupně klesala s rostoucím pH a současně se signál posouval směrem k negativnějším potenciálům. Pro vývoj metody stanovení metamitronu bylo proto zvoleno prostředí BRB o pH 2. Obdobné studie byly provedeny pro všechny testované pesticidní látky a získané výsledky jsou shrnutы v tabulce 1. S výjimkou insekticidu imidaclopridu, který poskytoval nejlepší redukční signál v alkalickém prostředí (BRB o pH 10), bylo pro všechny látky vhodné kyselé prostředí BRB (pH 2 – 3) nebo zředěné H_2SO_4 (0,05 – 1,0 M).



Obrázek 2: DC voltamogramy $1,0 \times 10^{-5}$ M metamitronu naměřené na m-AgSAE v závislosti na pH (A) a závislost I_p na pH (B);

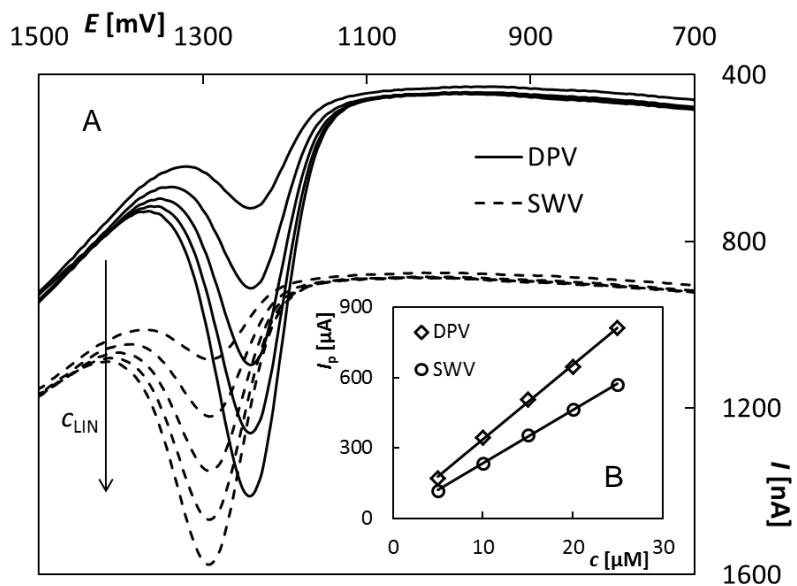
$$E_{poč} = 0 \text{ mV}, E_{kon} = -1500 \text{ mV}, v = 50 \text{ mV s}^{-1}, \text{elektrolyt} - BRB (\text{pH } 2 - 13)$$

Dalším parametrem, jenž může pomoci při specifikaci probíhající elektrodotové reakce, resp., při určení řídícího procesu, je rychlosť polarizace (v). Na obrázku 3 je uveden příklad DC voltamogramů $4,0 \times 10^{-5}$ M terbutrynu naměřených na BDDE v závislosti na v ($25 - 500 \text{ mV s}^{-1}$). Z obrázku je zřejmé, že I_p rostla s rostoucí rychlosťí polarizace, ale tento nárůst nebyl lineární. Naopak lineární průběh vykazovala závislost I_p na $v^{1/2}$, což svědčí o difuzí řízené elektrodotové reakci. Stejně tomu bylo u všech analytů při měření na BDDE, což odpovídá charakteru elektrodotového materiálu, tedy minimální adsorpce látek na BDDE povrchu. Podle předpokladů tedy nebylo možné zvýšit citlivost stanovení ani snížit hodnoty LOD (LOQ) těchto látek nahromaděním analytu adsorpce na povrchu BDDE. Při studiu vlivu v na voltametrické chování pesticidů na AgSAE byly v některých případech získány lineární závislosti I_p na v , a to zejména pro m-AgSAE, což by svědčilo o adsorpce řízené elektrodotové reakci nebo alespoň o významném vlivu adsorpce na průběh sledované reakce. Následně se ale ukázalo, že ani v případě amalgámových elektrod nelze využít adsorpce k významnému zakoncentrování analytu na povrchu elektrody a zařazení akumulačního kroku tak nevede k dosažení výrazně nižších hodnot LOD.



Obrázek 3: DC voltamogramy $4,0 \times 10^{-5}$ M terbutrynu naměřené na BDDE v závislosti na v (A) a závislost I_p na $v^{1/2}$ (B);
 $E_{poč} = +900$ mV, $E_{kon} = +2400$ mV, $v = 25 - 500$ mV s⁻¹, elektrolyt – BRB (pH 2)

Pro vývoj voltametrické metody stanovení konkrétních látek je zásadní volba vhodné techniky. Mezi nejcitlivější patří diferenční pulzní (DPV) a square wave (SWV) voltametri. Na obrázku 4 je uveden příklad voltametrických křivek pro herbicid linuron ($5,0 \times 10^{-6}$ – $2,5 \times 10^{-5}$ M) naměřených na BDDE pomocí DPV i SWV. Z obrázku je zřejmé, že vyšší proudové signály byly naměřeny s využitím DPV. Z vložených závislostí I_p na c_{LIN} je evidentní, že hodnota směrnice (tj. citlivost) je rovněž vyšší pro tuto metodu. Proto byly pro stanovení linuronu optimalizovány parametry DPV stejně jako pro většinu pesticidů, které byly předmětem studia. Pouze v případě metamitronu se ukázala vhodnější SWV při práci s BDDE a DCV při měření na p-AgSAE. Další experimenty byly zaměřeny na optimalizaci parametrů DPV, resp., SWV pro stanovení jednotlivých analytů.

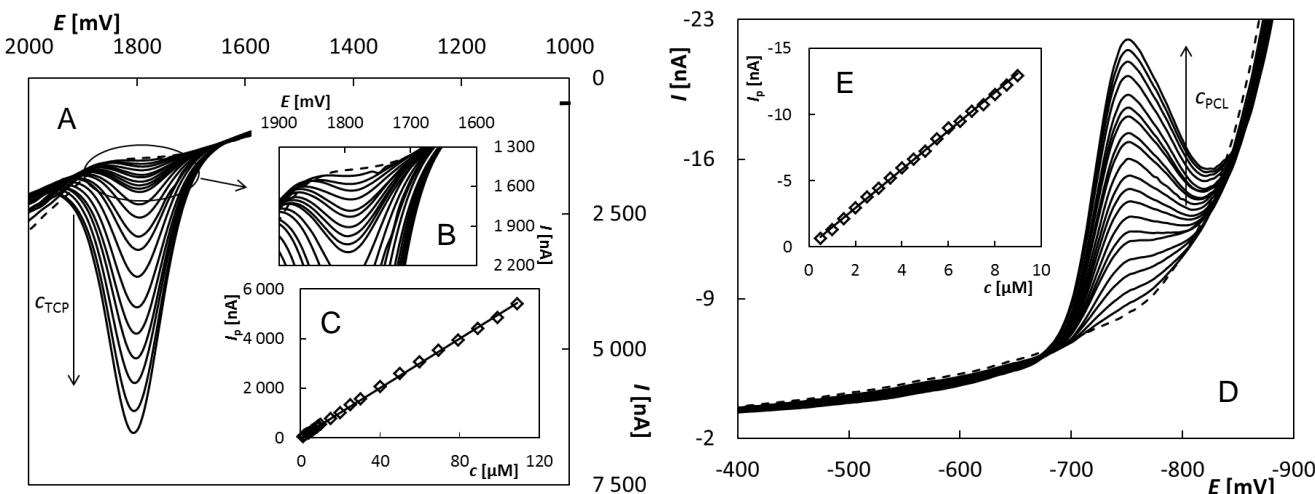


Obrázek 4: Voltamogramy linuronu naměřené na BDDE metodou DPV a SWV (A)
a závislosti I_p na c_{LIN} (B);
elektrolyt – BRB (pH 2), $c_{LIN} = 5,0 \times 10^{-6} - 2,5 \times 10^{-5}$ M. DPV: $E_{poč} = +400$ mV, $E_{kon} = +1600$ mV, $v = 50$ mV s⁻¹, výška pulzu +70 mV, šířka pulzu 40 ms, SWV: $E_{poč} = +400$ mV, $E_{kon} = +1600$ mV, $A = 70$ mV, $f = 25$ Hz

Pro DPV byly testovány následující parametry - rychlosť polarizace, výška a šířka pulzu. U SWV se jednalo o potenciálový krok, amplitudu a frekvenci. Vzhledem k tomu, že měření probíhalo na pevných pracovních elektrodách, byla poté testována opakovatelnost měření při nastavených optimálních podmínkách a bylo zjištěno, že v případě amalgámových elektrod je třeba zařazení elektrochemického regeneračního kroku mezi jednotlivá měření, aby byl eliminován vliv pasivace elektrodrového povrchu na naměřené výsledky. Konkrétní podmínky regenerace byly různé pro jednotlivé analyzované látky. Po vložení vhodného potenciálového regeneračního kroku bylo proměřeno vždy 11 opakovaných křivek při stejné koncentraci látek v roztoku, byla vyhodnocena výška signálů a vypočtena hodnota $RSD_{M(11)}$ (tabulka 1). Z výsledků vyplývá, že měření byla velice dobře opakovatelná. V případě BDDE nebylo nutné elektrodrový povrch mezi jednotlivými měřeními regenerovat vzhledem k minimální adsorpce na povrch a hodnoty dosažených $RSD_{M(11)}$ byly ve všech případech < 3 %. Poté byly znova testovány možnosti nakoncentrování analytů na povrchu elektrody, ale jak již bylo uvedeno výše, nedocházelo k významné adsorpce a zařazení rozpouštěcí voltametrie tak nevedlo ke snížení hodnot LOD.

Na obrázku 5 jsou uvedeny příklady koncentračních závislostí pro herbicidy triclopyr ($1,0 \times 10^{-6}$ – $1,1 \times 10^{-4}$ M) a picloram ($5,0 \times 10^{-7}$ – $9,0 \times 10^{-5}$ M) naměřené na BDDE a m-AgSAE při nastavených optimálních parametrech DPV. Obdobné závislosti byly proměřeny pro všechny studované herbicidy a insekticidy a byly z nich vypočteny základní statistické parametry. V tabulce 1 jsou shrnutы hodnoty LOD a využitelné koncentrační rozsahy (LDR) pro jednotlivé vyvinuté metody a analyty. Navržené metody byly nejdříve verifikovány při analýze modelových roztoků o známé koncentraci jednotlivých látek. Vždy byly připraveny roztoky o dvou různých koncentracích a analyzovány metodou standardního přídavku. Stanovení bylo zopakováno 5x a byly vypočteny průměrné koncentrace s příslušnými intervaly spolehlivosti na hladině významnosti 0,05 a $RSD_{S(5)}$. Všechny stanovené koncentrace byly správné (tzn. připravená koncentrace roztoku ležela v intervalu spolehlivosti stanovené průměrné koncentrace látky) a stanovení byla velmi dobře opakovatelná ($RSD_{S(5)} < 5\%$, tabulka 1).

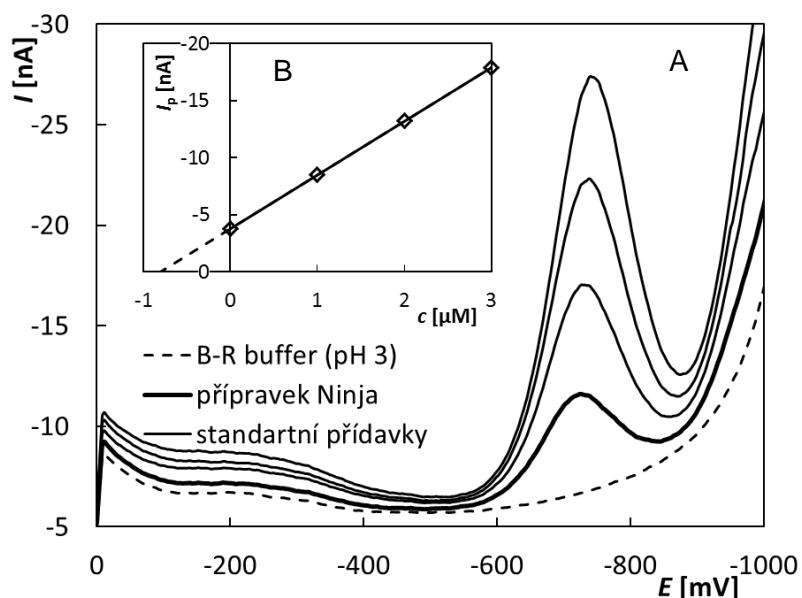
Na závěr byly vypracovány interferenční studie, které potvrdily, že voltametrické stanovení pesticidů je do značné míry i selektivní a může tedy být úspěšně využíváno v praxi při analýze reálných vzorků. V rámci této studie byly navržené metody aplikovány při analýze komerčně dostupných pesticidních přípravků (obrázek 6), kde vzhledem ke složení těchto vzorků nebyly zaznamenány žádné negativní vlivy případných interferujících látek. Stanovené obsahy účinných látek v přípravcích odpovídaly hodnotám deklarovaným výrobci. Velmi dobré výsledky byly dosaženy i při analýze přírodních vod, které byly obohaceny o pesticidy na známou koncentraci, jež byla poté stanovována. Výsledky byly opět správné a velmi dobře opakovatelné.



Obrázek 5: DP voltamogramy triclopyru naměřené na BDDE v závislosti na c_{TCP} (A), detail křivek pro nízké koncentrace (B) a závislost I_p na c_{TCP} (C); $E_{poč} = +1000$ mV, $E_{kon} = +2200$ mV, $v = 20$ mV s $^{-1}$, výška pulzu +75 mV, šířka pulzu 25 ms, elektrolyt – BRB (pH 2), $c_{TCP} = 1,0 \times 10^{-6}$ – $1,1 \times 10^{-4}$ M. DP voltamogramy picloramu naměřené na m-AgSAE v závislosti na c_{PCL} (D) a závislost I_p na c_{PCL} (E); $E_{poč} = -300$ mV, $E_{kon} = -900$ mV, $v = 20$ mV s $^{-1}$, výška pulzu -50 mV, šířka pulzu 50 ms, elektrolyt – 0,1M H_2SO_4 , $c_{PCL} = 5,0 \times 10^{-7}$ – $9,0 \times 10^{-5}$ M.

Tabulka 1: Základní parametry metod navržených pro stanovení vybraných pesticidních látek s využitím voltametrické analýzy²⁸⁻³⁸.

Látka	Red/Ox	Elektroda	Metoda	Elektrolyt	LOD [M]	LDR [M]	RSD _{M(11)} [% (M)]	RSD _{S(5)} [%]	Vzorek	Cit.
imidacloprid (insekticid)	red	m-AgSAE	DPV	BRB (pH 10)	$3,6 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-7} - 2,0 \times 10^{-5}$	0,9 ($2,5 \times 10^{-6}$)	< 3,1	říční voda přípravek	28
linuron (herbicid)	ox	BDDE	DPV	BRB (pH 2)	$1,4 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-7} - 1,2 \times 10^{-4}$	0,8 ($1,0 \times 10^{-5}$)	< 2,0	říční voda	29
metamitron (herbicid)	red	p-AgSAE	DCV	0,05M H ₂ SO ₄	$1,0 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-7} - 1,1 \times 10^{-4}$	1,9 ($5,0 \times 10^{-6}$)	< 3,5	říční voda přípravek	30
	red	m-AgSAE	DPV	BRB (pH 2)	$3,6 \times 10^{-8}$	$5,0 \times 10^{-8} - 2,0 \times 10^{-5}$	1,4 ($1,0 \times 10^{-7}$)	< 3,1	říční voda přípravek	30
	ox	BDDE	SWV	BRB (pH 2)	$9,8 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^{-6} - 2,0 \times 10^{-4}$	0,7 ($5,0 \times 10^{-6}$)	< 3,5	říční voda přípravek	30
methiocarb (insekticid)	ox	BDDE	DPV	0,1M H ₂ SO ₄ 10% MetOH	$6,7 \times 10^{-7}$	$4,4 \times 10^{-6} - 2,4 \times 10^{-4}$	---	---	přípravek	31
metribuzin (herbicid)	red	p-AgSAE	DPV	BRB (pH 2)	$7,5 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-7} - 9,0 \times 10^{-6}$	2,1 ($7,5 \times 10^{-7}$)	< 3,8	říční voda přípravek	32
	red	m-AgSAE	DPV	BRB (pH 3)	$6,0 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-7} - 1,3 \times 10^{-5}$	4,1 ($7,5 \times 10^{-7}$)	< 1,6	říční voda přípravek	32
picloram (herbicid)	red	m-AgSAE	DPV	0,1M H ₂ SO ₄	$8,8 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-7} - 8,0 \times 10^{-5}$	1,6 ($5,0 \times 10^{-6}$)	< 3,8	říční voda	33
	ox	BDDE	DPV	1M H ₂ SO ₄	$7,0 \times 10^{-8}$	$5,0 \times 10^{-7} - 4,8 \times 10^{-5}$	2,6 ($1,0 \times 10^{-5}$)	< 4,5	říční voda	34
pymetrozin (insekticid)	red	m-AgSAE	DPV	BRB (pH 3)	$5,4 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-4}$	0,68 ($1,0 \times 10^{-5}$)	< 2,3	říční voda	35
terbutryn (herbicid)	red	p-AgSAE	DPV	BRB (pH 2)	$4,3 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-8} - 5,0 \times 10^{-5}$	0,2 ($1,0 \times 10^{-5}$)	< 2,3	pitná voda říční voda	36
	red	m-AgSAE	DPV	BRB (pH 2)	$2,9 \times 10^{-8}$	$1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-5}$	0,2 ($1,0 \times 10^{-5}$)	< 2,9	pitná voda říční voda	36
	ox	BDDE	DPV	BRB (pH 2)	$1,8 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-7} - 5,0 \times 10^{-5}$	0,1 ($1,0 \times 10^{-5}$)	< 1,3	pitná voda říční voda	36
triasulfuron (herbicid)	red	m-AgSAE	DPV	BRB (pH 3)	$6,4 \times 10^{-8}$	$8,0 \times 10^{-8} - 5,0 \times 10^{-5}$	0,5 ($1,0 \times 10^{-6}$)	< 3,5	říční voda přípravek	37
triclopyr (herbicid)	ox	BDDE	DPV	BRB (pH 2)	$8,2 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-6} - 1,1 \times 10^{-4}$	0,98 ($5,0 \times 10^{-5}$)	< 2,0	říční voda přípravek	38



Obrázek 6: DP voltamogramy stanovení pymetrozINU v pesticidním přípravku „Ninja“ s využitím m-AgSAE (A) a grafické vyhodnocení metody standardního případky (B); $E_{\text{poč}} = 0 \text{ mV}$, $E_{\text{kon}} = -1100 \text{ mV}$, $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$, výška pulzu -60 mV , šířka pulzu 20 ms , elektrolyt BRB (pH 3), standardní případky $-10 \mu\text{l}$ standardního roztoku o koncentraci $1 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Závěry

V rámci předložené práce bylo studováno voltametrické chování vybraných pesticidních látek a byly navrženy metody jejich stanovení. Ukázalo se, že celá řada herbicidů i insekticidů jsou látky elektrochemicky aktivní a mohou být redukovány nebo oxidovány. Pro sledování redukčních reakcí byly použity amalgámové elektrody jako netoxická alternativa k elektrodám rtuťovým a oxidační signály byly měřeny pomocí BDDE. Kyselé prostředí se jeví jako optimální pro stanovení všech studovaných láték s výjimkou imidaclopridu, který sice poskytoval nejvyšší signály v BRB o pH 10, ale rovněž v kyselém prostředí byl zaznamenán významný redukční pík využitelný k analytickým účelům. DPV po optimalizaci parametrů umožnila dosažení velmi nízkých hodnot LOD a širokých LDR pro stanovení pesticidů a byla rovněž úspěšně využita při analýze vzorků pesticidních přípravků a říčních vod.

Poděkování

Poděkování za finanční podporu patří Univerzitě Pardubice (projekt č. SD373001/82/30350(2016)).

Literatura

1. Greer F., Ignoffo C. M., Anderson R. F.: Chem. Technol. 1971, 342.
2. Cremlyn R.: *Pesticidy*. SNTL, Praha 1985.
3. Nikonorow M.: *Peticídy a toxicita prostředí*. Príroda, Bratislava 1983.
4. Masia A., Suarez-Varela M. M., Llopis-Gonzalez A., Pico Y.: Anal. Chim. Acta 936, 40 (2016).
5. Soler C., Manes J., Pico Y.: Crit. Rev. Anal. Chem. 38, 93 (2008).
6. Berrada H., Font G., Molto J. C.: Crit. Rev. Anal. Chem. 33, 19 (2003).
7. Xu M. L., Liu J. B., Lu J.: Appl. Spectrosc. Rev. 49, 97 (2014).
8. Caldas S. S., Goncalves F. F., Primel E. G., Prestes O. D., Martins M. L., Zanella R.: Quim. Nova 34, 1604 (2011).

9. Gajdar J., Horakova E., Barek J., Fisher J., Vyskocil V.: *Electroanal.* 28, 2659 (2016).
10. Nařízení evropského parlamentu a rady (ES) č. 1907/2006, o registraci, hodnocení, povolení a omezování chemických látok, o zřízení Evropské agentury pro chemické látky, o změně směrnice 1999/45/ES a o zrušení nařízení Rady (EHS) č. 793/93, nařízení Komise (ES) č. 1488/94, směrnice Rady 76/769/EHS a směrnic Komise 91/155/EHS, 93/67/EHS, 93/105/ES a 2000/21/ES. Prosinec 2006.
11. Nařízení komise EU č. 847/2012, kterým se mění příloha XVII nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolení a omezování chemických látok (REACH), pokud jde o rtuť. Září 2012.
12. Novotný L., Yosypchuk B.: *Chem. Listy* 94, 1118 (2000).
13. Yosypchuk B., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 189 (2009).
14. Fadrná R.: *Anal. Lett.* 37, 3255 (2004).
15. Yosypchuk B., Novotný L.: *Electroanal.* 14, 1138 (2002).
16. Danhel A., Barek J.: *Curr. Org. Chem.* 15, 2957 (2011).
17. Barek J., Pecková K., Vyskočil V.: *Curr. Anal. Chem.* 4, 242 (2008).
18. Fadrná R., Cahová-Kuchaříková K., Havran L., Yosypchuk B., Fojta M.: *Electroanal.* 17, 452 (2005).
19. Šelešovská-Fadrná R., Fojta M., Navrátil T., Chýlková J.: *Anal. Chim. Acta* 582, 344 (2007).
20. Swain G. M., Ramesham R.: *Anal. Chem.* 65, 345 (1993).
21. Pecková K., Musilová J., Barek J.: *Crit. Rev. Anal. Chem.* 39, 148 (2009).
22. Xu J., Granger M. C., Chen Q., Strojek J. W., Lister T. E., Swain G. M.: *Anal. Chem.* 69, 591A (1997).
23. Swain G. M., Anderson A. B., Angus J. C.: *MRS Bulletin* 23, 56 (1998).
24. Barek J., Jandová K., Pecková K., Zima J.: *Talanta* 74, 421 (2007).
25. Švorc L., Sochr J., Svítková J., Rievaj M., Bustin D.: *Electrochim. Acta* 87, 503 (2013).
26. Novotný L.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 362, 184 (1998).
27. Meloun M., Militky J., Forina M.: *Chemometrics for Analytical Chemistry*. Ellis Horwood, Chichester 1992.
28. Štěpánková M., Šelešovská R., Janíková-Bandžuchová L., Chýlková J.: *Chem. Listy* 109, 527 (2015).
29. Šelešovská R., Štěpánková M., Janíková L., Nováková K., Vojs M., Marton M., Behúl M.: *Monatsh. Chem.* 147, 1353 (2016).
30. Šelešovská R., Janíková L., Chýlková J.: *Monatsh. Chem.* 146, 795 (2015).
31. Chýlková J., Tomášková M., Švancara I., Janíková L., Šelešovská R.: *Anal. Met.* 7, 4671 (2015).
32. Janíková L., Šelešovská R., Rogozinská M., Tomášková M., Chýlková J.: *Monatsh. Chem.* 147, 219 (2016).
33. Janíková-Bandžuchová L., Šelešovská R., Chýlková J., Nesnídalová V.: *Anal. Lett.* 49, 19 (2016).
34. Bandžuchová L., Švorc L., Sochr J., Svítková J., Chýlková J.: *Electrochim. Acta* 111, 242 (2013).
35. Šelešovská R., Janíková-Bandžuchová L., Kadubcová M., Štěpánková M.: *Anal. Lett.* 49, 4 (2016).
36. Šelešovská R., Janíková L., Pithardtová K., Chýlková J., Tomášková M.: *Monatsh. Chem.* 147, 207 (2016).
37. Janíková L., Šelešovská R., Navrátil T., Chýlková J.: *Electrochim. Acta* 113, 1 (2013).
38. Janíková-Bandžuchová L., Šelešovská R., Schwarzová-Pecková K., Chýlková J.: *Electrochim. Acta* 154, 421 (2015).

Monitoring of pesticides in water using voltammetric methods

Renáta ŠELEŠOVSKÁ, Lenka JANÍKOVÁ, Jaromíra CHÝLKOVÁ

Institute of Environmental and Chemical Engineering, Faculty of Chemical Technology,
University of Pardubice, Studentska 573, 532 10 Pardubice. Czech Republic,
e-mail: renata.selesovska@upce.cz

Summary

Pesticides are commonly applied as useful agricultural substances. On the other hand, several negative impacts on the aquatic environment and organisms, flora, fauna, and humans were observed. Considering their biological activity, sensitive analytical tools suitable for their detection directly in the components of the environment are required. Due to the fact that large number of pesticides could be found as electrochemically active compounds, electrochemistry, specifically voltammetry could be employed for their monitoring. The target of the present paper is to summarize our proposed voltammetric methods utilizing silver solid amalgam electrode and boron-doped diamond electrode, respectively, as a sensitive tools for various pesticide determination based on the recording of their reduction or oxidation responses. Specific voltammetric methods were developed and the conditions of the determinations were optimized for analysis of herbicides metamitron, metribuzin, picloram, terbutryn, triasulfuron, and triclopyr and insecticides imidacloprid, methiocarb, and pymetrozine.

Keywords: Pesticides, monitoring, voltammetry, silver solid amalgam electrode, boron-doped diamond electrode.

Průběžná kontrola oxidační stability průmyslových paliv a maziv – cesta vedoucí ke snižování produkce odpadů

Jaromíra CHÝLKOVÁ, Lenka JANÍKOVÁ, Renáta ŠELEŠOVSKÁ

Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Univerzita Pardubice,
Studentská 573, 532 10 Pardubice,
e-mail: jaromira.chylkova@upce.cz, lenka.janikova@upce.cz,
renata.selesovska@upce.cz

Souhrn

Cílem tohoto článku je shrnout možnosti voltametrického stanovení antioxidantů v průmyslových palivech a mazivech. Analýza antioxidantů v palivech a mazivech je důležitá z hlediska vzniku odpadů zejména proto, že zbytečně častá výměna olejů vede k nadbytečné produkci odpadních olejů a naopak jejich nedostatečná výměna může zapříčinit až poškození mazaných součástí.

Voltametrické techniky umožňují rychlé, precizní, správné, a na rozdíl od jiných dosud používaných analytických přístupů, i poměrně levné stanovení těchto elektrochemicky aktivních látek. Voltametrická analýza antioxidantů je založena na sledování jejich elektrochemické oxidace v prostředí kyseliny sírové. Pro jejich monitoring byly využívány pracovní elektrody na bázi zlata a bórem dopovaného diamantu. V rámci této publikace jsou shrnuty možnosti stanovení běžně používaných antioxidantů a to konkrétně 2,6-di-terc-butyl-4-methylfenolu (butylhydroxytoluenu, BHT), 2-terc-butylfenolu (2-TBF), 2- a 3-terc-butylhydroxyanisolu (směs izomerů, BHA), terc-butylhydrochinonu (TBHQ), propylgalátu (PG), pyrogalolu (PY) a N-fenyl-1-naftylaminu (PNA). Kromě stanovení jednotlivých antioxidantů byly také vypracovány postupy pro analýzu jejich směsí. Navržené metody byly úspěšně aplikovány na analýzu vzorků maziv a paliv s velmi dobrými výsledky.

Klíčová slova: Antioxidant, analýza, voltametrie, zlatá elektroda, bórem dopovaná diamantová elektroda, bionafta, olej.

Úvod

Hlavní příčinou degradace mazacích olejů a paliv je jejich oxidace. Ta je způsobena působením vzdušného kyslíku a je urychlena zvýšenou teplotou a přítomností otěrových kovů, které fungují jako katalyzátory. Produkty oxidace jsou různé kyslíkaté látky typu ketonů, aldehydů, éterů, kyselin či esterů. Ty dále podléhají kondenzačním a polymeračním reakcím, což vede ke zvyšování kyselosti a viskozity mazacích olejů. Oxidačně degradované oleje rychle ztrácí své užitné vlastnosti a následkem může být poškození mazaných součástí^{1,2}. K hodnocení oxidační stability průmyslových olejů se v praxi nejčastěji používá oxidační test RPVOT (Rotation Pressure Vessel Oxidation Test) podle normy ASTM 2272^{cit.}³ založený na sledování spotřeby kyslíku na určitou hodnotu za přesně definovaných podmínek. Doba trvání testu je 3 – 20 hod podle stability oleje³. Mezi nejnovější metody stanovení oxidační stability patří použití testru PetroOxy⁴. Tato metoda je určena pro různé typy vzorků od paliv přes mazací oleje až po plastická maziva. Vzorek se oxiduje v uzavřené cele při teplotě 160 °C a tlaku kyslíku 600 kPa tak dlouho, až poklesne tlak v bombě o 10 %. Měřítkem oxidační stability je doba zkoušky⁴. Dalším přístupem ke kontrole oxidační stability olejů je zjišťování aktuální koncentrace antioxidantů. To se zpravidla provádí pomocí infračervené spektroskopie (FTIR). Hodnotí se intenzita absorpčního pásu fenolické skupiny v oblasti vlnočtů okolo 3600 cm⁻¹ nebo intenzita signálu karbonylové skupiny oxidačních produktů, která se nachází v oblasti od 1750 do 1700 cm⁻¹. Sledování aminických antioxidantů je však pomocí FTIR spektrometrie velmi problematické².

Omezení oxidačních procesů je třeba řešit také u paliv. Zvláště pak u směsí obsahujících metylestery mastných kyselin (FAME), které obsahuje zejména bionaftu, jejíž přimíchání do motorové nafty

v současné době vyžaduje zákon⁵. Oxidační stabilita je ovlivněna především složením FAME. Zásadními činiteli ovlivňujícími oxidační procesy jsou teplota, světlo nebo oxidační činidla přítomná v palivu (kovy, peroxid). Oxidační procesy vedou opět ke zvyšování kyselosti, hustoty a k tvorbě usazenin v palivovém systému. Navíc mohou tyto látky snižovat výkon samotného motoru. Pro zvýšení oxidační kapacity paliv i mazacích olejů se přidávají antioxidanty. Mezi nejčastěji používané patří např. 2,6-di-terc-butyl-4-methylfenol (butylhydroxytoluen, BHT), 2- a 3-terc-butylhydroxyanisol (BHA), terc-butylhydrochinon (TBHQ), propylgalát (PG) nebo pyrogalol (PY)⁶⁻¹⁰.

K hodnocení oxidační stability se v praxi používají časově náročné metody jako tlaková diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)^{11,12} a Rancimat¹³ test nebo již diskutovaná metoda PetroOxy⁴, kdy se vzorky podrobí zvýšené teplotě a vlivu kyslíku. Metoda DSC^{11,12} detekuje a kvantifikuje tepelné efekty, jichž se účastní hodnocený vzorek, u metody Rancimat test¹³ jsou oxidační produkty sorbovány v destilované vodě, jejíž vodivost se neustále měří. Zkouška je ukončena po dosažení vodivosti 200 $\mu\text{S cm}^{-1}$ cit.¹³.

Voltametrický přístup zjišťování obsahu antioxidantů v oleji je založen na jejich elektrochemické oxidaci a je např. obsahem normy ASTM D6971-09 cit.¹⁴. Na tomto principu pracuje přenosný přístroj RULER®. Analýza probíhá v prostředí různě zbarvených roztoků neznámého složení, které si musí uživatel kupovat. K odstranění olejové matrice se užívá speciální písek. Obsah antioxidantů se zjišťuje na základě porovnání odezv tohoto přístroje z opotřebovaného oleje a nového oleje. Pracuje se s uhlíkovou indikační elektrodou¹⁴.

Z výše uvedených důvodů je zřejmé, že kontrola antioxidantů v palivech a mazivech je důležitá, zejména z hlediska snižování odpadů mazacích olejů resp. předcházení nadmerného opotřebení motorů. V rámci našeho dlouholetého výzkumu byly vyvíjeny jednoduché voltametrické metody s cílem spolehlivého stanovení jednotlivých často užívaných antioxidantů v mazacích olejích a biopalivech. Zaměřili jsme se také na možnost jejich rozlišení při analýzách směsí. Indikační elektrody byly voleny tak, aby měly co nejširší uplatnění a nevyžadovaly mechanické ošetření povrchu, neboť toto je velký zásah, který vždy významně ovlivní elektrochemické reakce na povrchu pracovní elektrody a následně proudovou odezvu měřícího článku. Cílem této publikace je přiblížit čtenářům voltametrické metody aplikovatelné pro monitorování hladiny různých antioxidantů, konkrétně BHT, 2-terc-butylfenolu (2-TBF), BHA, TBHQ, PG, PY a N-fenyl-1-naftylaminu (PNA) ve vzorcích minerálních a syntetických olejů resp. bionafty.

Experimentální část

Standardní roztoky jednotlivých antioxidantů byly připraveny rozpuštěním definované navážky jejich pevné formy (všechny Sigma Aldrich) v ethanolu do 25ml odměrné baňky. Roztoky byly uchovávány v temnu a chladu při 4 °C. Analyzované roztoky připravené zředěním standardního roztoku byly připravovány denně čerstvé. Roztoky používané na přípravu základních elektrolytů, které tvořila směs zředěné H_2SO_4 případně s přídavkem organického rozpouštědla (ethanol, isopropanol, acetonitril), byly čistoty p.a. a pocházely od společnosti Penta.

Všechna voltametrická měření byla provedena na voltametrickém analyzátoru EP 100 (HSC servis Bratislava, obrázek 1) v tříelektrodovém zapojení. Jako měrná elektroda byla využívána buď zlatá disková pracovní elektroda (AuDE, HSC servis Bratislava) nebo borem dopovaná diamantová elektroda (BDDE, Windsor Scientific, UK). Tyto elektrody jsou chemicky inertní, měrný povrch vyžaduje pouze krátké ošetření vhodným potenciálem obvykle před započetím práce. Potenciál pracovní elektrody byl vztahován k referentní nasycené argentchloridové elektrodě (Ag/AgCl, Monokrystaly, Turnov). Jako pomocná elektroda sloužil platinový plíšek (Monokrystaly, Turnov). Pro samotné stanovení byla využívána metoda voltametrije s lineárním skenem (LSV).

V případě analýzy olejů je třeba antioxidanty z matice extrahovat ethanolem za krátkého spolupůsobení ultrazvukových vln. Horní ethanolická vrstva, která se používá k analýze se, zbaví zbytků oleje přídavkem inertní soli Na_2SO_4 a následnou filtrací skrz suchý filtrační papír. Tento postup je detailně popsán v publikaci¹⁵.



Obrázek 1: Použitý elektrochemický analyzátor EP 100

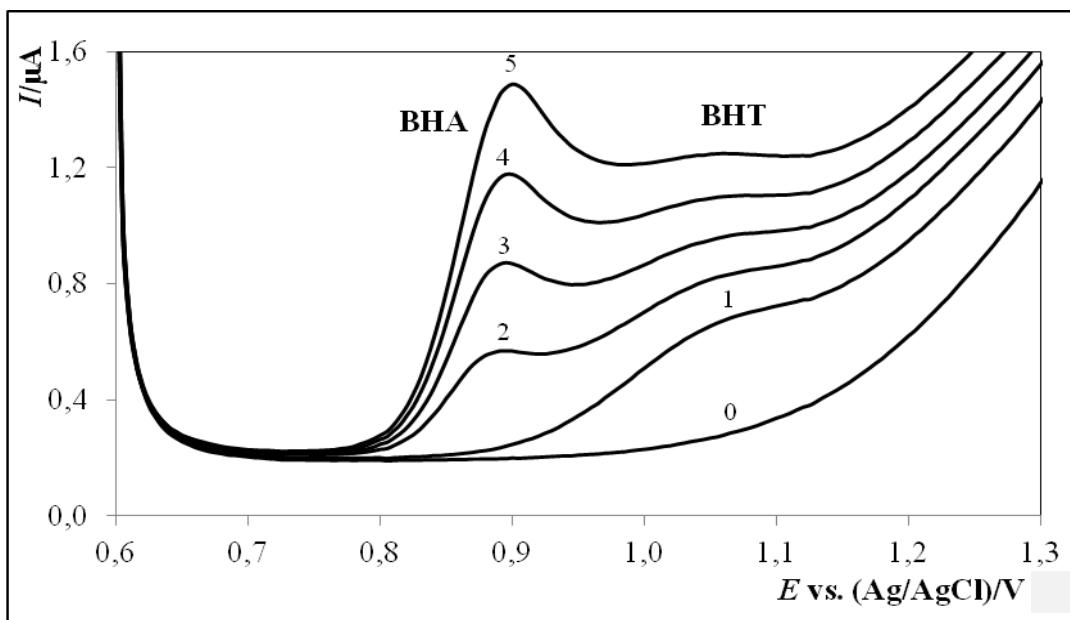
Výsledky a diskuse

Voltametrické stanovení BHT ve směsi s dalšími fenolickými antioxidanty v minerálních a syntetických olejích

Pro zdánlivý průběh stanovení je třeba použít vhodný základní elektrolyt, který zajišťuje dobrý průběh oxidačních reakcí, vodivé prostředí mezi elektrodami použitého elektrochemického článku a také dobrou rozpustnost analyzovaných látek, popřípadě matrice vzorků. V případě BHT, ale i dalších studovaných antioxidantů tato kritéria splňoval roztok 0,1M H₂SO₄ s přídavkem isopropanolu, který kvantitativně rozpouští biopaliva, takže je možná jejich přímá analýza bez jakékoliv úpravy vzorků. Podrobný popis podmínek voltametrického stanovení BHT v reálných vzorcích biopaliv uvádí naše předchozí práce¹⁶. BHT poskytoval jeden anodický signál využitelný pro jeho stanovení. Po optimalizaci podmínek byla navržená metoda využita pro analýzu modelových vzorků a bylo dosaženo nízkého limitu detekce (LD = 3 mg/l). Navíc byly analyzovány reálné vzorky biopaliva obsahující tento antioxidant a výsledky byly ve shodě s výsledky dosaženými metodou FTIR, což potvrzuje vhodnost metody ke sledování množství antioxidantů v uvedených složitých matricích. Ve srovnání s FTIR je voltametrie poměrně jednoduchá, snadná, levná a rychlá¹⁶.

Uvedený základní elektrolyt slouží také ke stanovení BHA¹⁵, směsi BHT a BHA¹⁷, popřípadě BHT a TBHQ¹⁸ v matricích, jako jsou minerální a syntetické oleje, popř. Ekodiesel (směsná motorová nafta – směs motorové nafty a methylesterů mastných kyselin). V případě analýzy směsi antioxidantů BHA a BHT se vlny jednotlivých analytů částečně překrývají (obrázek 2), neboť maximum BHA má polohu okolo +895 mV a pro BHT je maximum při potenciálu +1075 mV. To ovlivňuje především výšku následné odezvy příslušící BHT. Obsah BHA ve směsi lze vyhodnotit z proudové odezvy vzorku a následných přídavků standardu s respektováním nonlinearity (tentotý problém byl detailně popsán v naší publikaci¹⁵ a pro správné vyhodnocení byl navržen jednoduchý program Nonlinear diskutovaný tamtéž). Pro vyhodnocení obsahu BHT a určení správné výšky vlny byl navržen specifický postup, kdy je část voltametrické křivky, která se nachází mezi maximem pro BHA a následujícím minimem linearizována, tj.

aproxi muje se tečnou v příslušném inflexním bodě. Z maxima pro BHT (označováno jako bod T) se spustí kolmice na tuto tečnu, kterou protíná v tzv. bodě P. Skutečná výška vlny BHT se pak určí jako vzájemná vzdálenost bodů P a T. Pro uživatele byl vytvořen výpočetní algoritmus zahrnující všechny potřebné kroky. Experimentátor pouze zadá naměřené hodnoty závislosti $I = f(E)$ v příslušné oblasti¹⁷. Výsledky obsahu BHT se vyhodnotí metodou standardního přídavku na základě lineární závislosti $I = f(c)$. Získané výsledky byly i pro analýzu směsi reprodukovatelné a správné, což bylo potvrzeno opakovanými stanoveními jak v modelových tak reálných vzorcích. Výsledky z analýzy modelových vzorků minerálních a syntetických olejů jsou shrnuty v tabulce 1.



Obrázek 2: Záznam křivek anodické oxidace směsi antioxidantů BHA a BHT v základním elektrolytu na AuDE

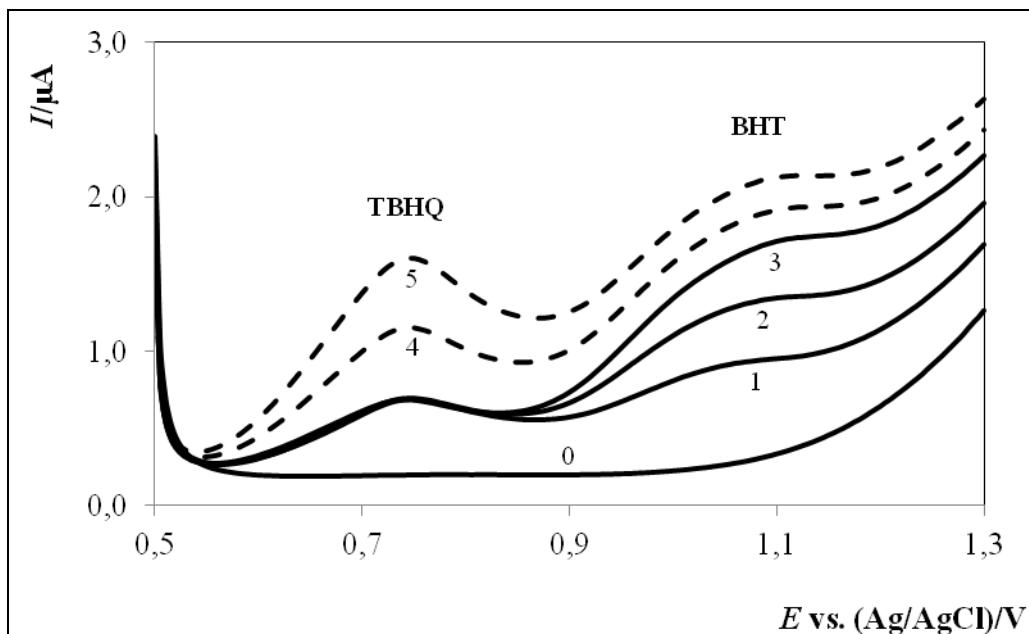
Experimentální podmínky: metoda LSV; základní elektrolyt: $0,1M H_2SO_4 + 15 ml$ isopropanolu (Křivka 0); rychlosť polarizace (v) = $40 mV/s$; počáteční potenciál (E_{in}) = $+600 mV$; končený potenciál (E_{fin}) = $+1300 mV$; $c(BHA) = 7,2 - 21,6 \mu g/ml$; $c(BHT) = 14,5 \mu g/ml$; křivka 1 – BHT; křivky 2-5 - směs BHA a BHT v poměru: křivka 2 – 0,5:1; křivka 3 – 1:1; křivka 4 – 1,5:1 a křivka 5 – 2:1.

Tabulka 1: Výsledky simultánního stanovení antioxidantů BHA a BHT v modelových vzorcích minerálních (MO) a syntetických olejů (SO) s využitím AuDE

Deklarované koncentrace: vzorek 1 – 3: 2,6 g/kg BHA a 2,7 g/kg BHT; vzorek 4: 2,5 g/kg BHA a 2,5 g/kg BHT; vzorek 5: 1,2 g/kg BHA a 2,3 g/kg BHT. Experimentální podmínky stanovení jsou uvedeny v legendě obrázku 2.

Číslo vzorku	Specifikace vzorku	BHA		BHT	
		Stanoveno [g/kg]	Chyba [%]	Stanoveno [g/kg]	Chyba [%]
1	MO	$2,61 \pm 0,067$	+0,4	$2,84 \pm 0,240$	+5,2
2	MO	$2,59 \pm 0,051$	-0,4	$2,73 \pm 0,187$	+1,1
3	MO	$2,57 \pm 0,128$	-1,2	$2,74 \pm 0,163$	+1,5
4	SO	$2,55 \pm 0,125$	+2,0	$2,47 \pm 0,150$	-1,2
5	SO	$1,12 \pm 0,035$	-6,7	$2,49 \pm 0,038$	+8,3

V praktických vzorcích ropných produktů se často vyskytuje směs antioxidantů TBHQ a BHT, a to obvykle ve srovnatelné koncentraci. Jejich stanovení v navrženém základním elektrolytu nepředstavuje žádný problém, protože vlny jsou od sebe dostatečně vzdáleny (obrázek 3). Maximum pro TBHQ se nachází při +755 mV a pro BHT leží v tomto případě u +1070 mV. Analyzuje-li se však tato směs v ethanolickém extraktu reálné olejové matrice, dochází k ovlivnění elektrodového systému a vlny diskutovaných analytů se posunou směrem k vyšším pozitivním potenciálům. Dojde k tomu, že záznam příslušící oxidaci BHT se superponuje na křivku rozkladu základního elektrolytu a určení jeho výšky v maximu je nespolehlivé. V tomto případě lze použít matematické operace, které umožňuje software použitého analyzátoru. Ty spočívají v odečtení křivky pozadí a v následné derivaci vzestupné části voltametrických křivek¹⁸. Kromě řady analýz provedených na modelových roztocích, byl studován i obsah těchto látek ve směsné motorové naftě SMN30, výsledky získané námi navrženým postupem jsou shrnutы в tabulce 2.



Obrázek 3 Záznam křivek anodické oxidace a voltametrického stanovení směsi antioxidantů TBHQ a BHT v základním elektrolytu na AuDE

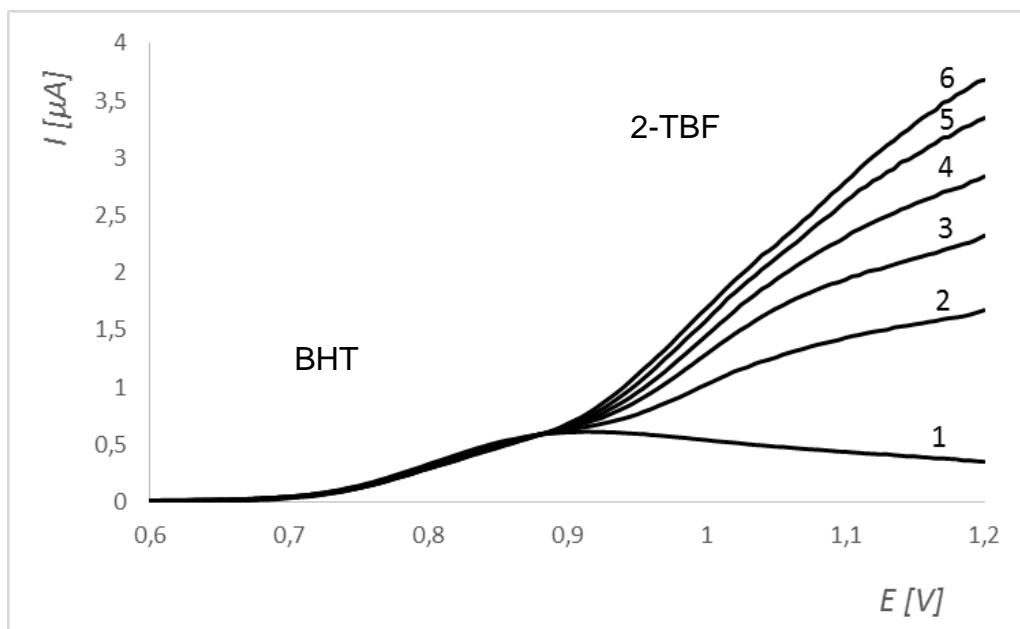
Experimentální podmínky: metoda LSV; základní elektrolyt: 0,1M H₂SO₄ a 15 ml isopropanolu (křivka 0); v = 40 mV/s; E_{in} = +500 mV; E_{fin} = +1300 mV; křivka 1 – směs antioxidantů TBHQ a BHT - c(TBHQ) = 15,3 µg/ml; c(BHT) = 16,5 µg/ml; křivky 2 a 3 (plná čára) – přídavky standardního roztoku BHT o c(BHT) = 16,7 µg/ml; křivky 4 a 5 (přerušovaná čára) – přídavky standardního roztoku TBHQ o c(TBHQ) = 15,5 µg/ml.

Tabulka 2 Výsledky voltametrického stanovení směsi antioxidantů v modelových vzorcích SMN30 s využitím AuDE

Deklarované koncentrace c(TBHQ) = 2,25 g/kg a c(BHT) = 2,51 g/kg. Experimentální podmínky jsou uvedeny v legendě obrázku 3.

Číslo měření	TBHQ		BHT	
	Stanoveno [g/kg]	Chyba [%]	Stanoveno [g/kg]	Chyba [%]
1	2,25	0,0	2,32	-7,6
2	2,18	-3,1	2,57	+2,5
3	2,11	-6,3	2,40	-4,4
4	2,18	-3,1	2,59	+3,2
5	2,34	+4,0	2,61	+3,9

Dalším analyzovaným antioxidantem byl 2-TBF, který na AuDE poskytoval jeden voltametrický signál okolo potenciálu +1150 mV v prostředí ethanolickeho roztoku kyseliny sírové (86 % ethanolu, 0,16M H_2SO_4). Za podmínek analýzy bylo možné jednoznačně odlišit signál BHT (okolo potenciálu +950 mV, obrázek 4), čehož bylo opět využito pro jeho stanovení nejen v modelových ale i reálných vzorcích (např. olej OL-J3) s velmi dobrou reprodukovatelností a správností¹⁹.



Obrázek 4 Záznam křivek anodické oxidace BHT s následnými přídavky 2-TBF v základním elektrolytu na AuDE

Experimentální podmínky: metoda LSV; základní elektrolyt: 0,16M H_2SO_4 v prostředí 86% ethanolu; $v = 40\text{ mV/s}$; $E_{in} = 0\text{ mV}$; $E_{fin} = +1200\text{ mV}$; křivka 1 – křivka BHT o $c(BHT) = 22,74\text{ }\mu\text{g/ml}$; křivky 2–6 – křivky směsi antioxidantů BHT a 2-TBF, $c(BHT) = 22,74\text{ }\mu\text{g/ml}$, $c(2-TBF) = 16,35 – 81,13\text{ }\mu\text{g/ml}$.

Voltametrické stanovení fenolických antioxidantů vykazujících rozpustnost ve vodě

Oxidační stabilita biopaliv je často zajišťována i pomocí antioxidantů typu vícemocných fenolů jako je pyrogalol (PY) a propylgalát (PG). Jedná se o látky, které jsou buď dobře (PY) nebo částečně (PG) rozpustné ve vodě. Jejich elektrochemickou oxidaci lze opět provést v prostředí zředěné kyseliny sírové (0,18M roztok). U PY se nachází maximum voltametrické křivky v daném prostředí až u potenciálu +1270 mV, což vyžaduje indikaci pomocí bórem dopované diamantové elektrody (BDDE), která má nejsirší potenciálové okno z běžně dostupných pevných pracovních elektrod a to jak v anodické tak i v katodické oblasti, více informací např. v přehledových článcích^{20,21}.

Oxidace PG probíhá postupně, což se projeví křivkou se dvěma maximy při potenciálech +880 a +1050 mV. Jako pracovní elektroda může být vzhledem ke svému potenciálovému oknu v kyselém prostředí využita AuDE. Závislost proudu na koncentraci je u obou analytů lineární, což umožňuje při vyhodnocení použití metody standardních přídavků. Matrice jako je Ekodiesel lze analyzovat přímo dávkováním do základního elektrolytu. Intenzivním mícháním heterogenní směsi se zajistí přechod analytu do vodné fáze, popřípadě je možné vzorky biopaliv předem extrahovat vodou^{23,24}. S využitím navržené voltametrické techniky bylo dosaženo velmi dobrých výsledků. Jako příklad lze uvést ty uvedené v tabulce 3.

Tabulka 3 Výsledky voltametrického stanovení PY v Ekodieselu a bionaftě s využitím BDDE
Podmínky analýzy: metoda – LSV, $E_{in} = +300 \text{ mV}$, $E_{fin} = +1300 \text{ mV}$, $v = 40 \text{ mV/s}$, základní elektrolyt – $0,18 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Ekodiesel®		
Koncentrace PY [%]	Stanoveno [%]	Chyba [%]
0,240	0,241	+0,42
0,050	0,048	-4,00
0,0100	0,0104	+4,00
0,00500	0,00479	-4,20
Bionafta		
0,230	0,222	-3,50
0,050	0,048	-4,00

Voltametrické stanovení fenolických a aminických antioxidantů

Ke zvýšení antioxidačních účinků se přidávají do některých olejů směsi antioxidantů různé povahy, například ze skupiny fenolů a aromatických aminů. V rámci analýzy je třeba rozlišit přítomnost jednotlivých typů těchto látek. Voltametrická analýza toto za určitých podmínek umožňuje. Provádí-li se stanovení například směsi N-fenyl-1-naftylaminu (PNA) a BHT v základním elektrolytu obsahujícím $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ za přítomnosti směsi ethanolu a acetonitrilu v poměru 2,5:1, nachází se vlny anodické oxidace v dostatečné vzdálenosti, a to pro PNA v intervalu od $+880 \text{ mV}$ do $+855 \text{ mV}$ (s vyšší koncentrací se maximum posouvá k nižším kladným potenciálům) a pro BHT v intervalu $+1110$ až $+1140 \text{ mV}$ podle aktuální koncentrace. Při vyšší koncentraci se maximum vlny BHT posouvá směrem k pozitivnějším potenciálům.

Tato skutečnost vede k tomu, že je možné přímé stanovení obou látek bez jakékoli úpravy vzorku po postupné aplikaci standardních přídavků jednotlivých analytů, a to až do poměru PNA:BHT přibližně 10:1 (tabulka 4). Je-li obsah aminického antioxidantu vyšší než desetinásobek ve vztahu k BHT, dochází při přímém stanovení k ovlivnění odezvy tohoto fenolického antioxidantu, což vede k chybným negativním výsledkům. V tomto případě se nejdříve stanoví obsah PNA a poté je třeba snížit jeho obsah pomocí reakce s kyselinou dusitou. Přidává se nadbytek dusitanu sodného do ethanolického roztoku obsahujícího $0,02 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a analyzovanou směs. Reakce je velmi rychlá, k eliminaci dostatečného množství rušivého aminu stačí 5 minut. Následuje stanovení BHT. Podrobnosti postupu jsou uvedeny v práci²⁴.

Tabulka 4: Stanovení BHT v přítomnosti různého množství PNA s využitím AuDE

Podmínky analýzy: metoda – LSV, $E_{in} = +400 \text{ mV}$, $E_{fin} = +1300 \text{ mV}$, $v = 40 \text{ mV/s}$, základní elektrolyt – $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + \text{ethanol} + \text{acetonitril}$

	Poměr PNA:BHT					
	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	10:1
Stanovené množství BHT [mg/l]	12,12	11,96	11,97	11,92	12,50	8,38
Chyba [%]	-0,6	-2,0	-1,9	-2,3	+2,4	-31,2

Závěry

Cílem této práce bylo přiblížit dosažené výsledky v oblasti analýzy antioxidantů v olejích a palivech s využitím voltametrije jako alternativy k dosud aplikovaným analytickým metodám. Bylo zjištěno, že voltametrická analýza představuje spolehlivý a přesný nástroj pro stanovení vybraných sedmi běžně používaných antioxidantů. Dá se předpokládat, že námi navržené postupy jsou vhodné i pro další látky s antioxidačními vlastnostmi. Samotné stanovení bylo založeno na sledování elektrochemické oxidace v prostředí zředěné kyseliny sírové případně s přídavkem organického rozpouštědla pro zajistění lepší rozpustnosti konkrétního analytu případně matrice vzorku. Kromě stanovení jednotlivých individuí byly nalezeny vhodné podmínky i pro analýzy směsí, což potvrzuje dostatečnou selektivitu voltametrické analýzy.

Seznam symbolů

BHT	2,6-di-terc-butyl-4-methylfenol (butylhydroxytoluen)
2-TBF	2-terc-butylfenol
BHA	butylhydroxyanisol
TBHQ	terc-butylhydrochinon
PG	propylgalát
PY	pyrogalol
PNA	N-fenyl-1-naftylamin
RPVOT	Rotation Pressure Vessel Oxidation Test
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
FAME	methyl estery mastných kyselin
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
AuDE	zlatá disková elektroda
BDDE	bórem dopovaná diamantová elektroda
LSV	voltametrie s lineárním skenem (linear sweep voltammetry)
LD	limit detekce [mol/l]
MO	minerální olej
SO	syntetický olej
<i>I</i>	elektrický proud [A]
<i>E</i>	potenciál [V]
<i>v</i>	rychlosť polarizace [V/s]
<i>E_{in}</i>	počáteční potenciál [V]
<i>E_{fin}</i>	konečný potenciál [V]
<i>c</i>	koncentrace analytu

Poděkování

Tato práce byla financována z prostředků Univerzity Pardubice v rámci projektu SD373001/82/30350(2016).

Literatura

1. Černý, J.: *7th Conference Reotrieb, Velké Losiny, 22 – 25 May 2011*, Book of Abstracts (Černý J. ed), str. 45.
2. Černý, J.: <https://www.oleje.cz/clanek/Vlastnosti-motorovych-oleju---Oxidacni-stabilita--nitrace-oleje>, staženo 14. 3. 2018
3. Norma ASTM D2272-14a Standard Test Method for Oxidation Stability of Steam Turbine Oils by Rotating Pressure Vessel, 2014.
4. Mužíková, Z., Černý, J.: *17th Conference Reotrieb, Velké Losiny, 25 – 27 May 2011*, Book of Abstracts (Černý J. ed), str. 43.
5. SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2009/28/ES ze dne 23. dubna 2009 o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů a o změně a následném zrušení směrnic 2001/77/ES a 2003/30/ES
6. Ladyka, N., Černý, J.: *Paliva* 4, 61 (2012).
7. Waynick, J. A.: CRC Project NO.AVFL-2b.
8. Knothe, G., Dunn, R. O.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80, 1021 (2003).
9. Monyem, A., Van Gerpen J. H.: *Biomass. Bioenerg.* 20, 317 (2001).
10. Jain, S., Sharma, M. P.: *Renew. Sust. Energ. Rev.* 14, 667 (2010).
11. Norma ASTM D6186 Standard Test Method for Oxidation Induction Time of Lubricating Oils by Pressure Differential Scanning Calorimetry (PDSC), 2013.
12. Tomašíková, S., Pospíšil, M., Mužíková, Z., Černý, J.: *Paliva* 5, 87 (2013).
13. Norma EN 14112 Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2012.
14. ASTM D6971-09 Standard Test Method for Measurement of Hindered Phenolic and Aromatic Amine Antioxidant Content in Non-zinc Turbine Oils by Linear Sweep Voltammetry, 2014.
15. Chýlková, J., Tomášková, M., Mikysek, T., Šelešovská, R.: *Sci. Pap. Univer. Pardubice, Ser. A* 19, 155 (2013).
16. Chýlková, J., Tomášková, M., Mikysek, T., Šelešovská, R., Jehlička, V.: *Electroanal.* 24, 1374 (2012).
17. Tomášková, M., Chýlková, J., Jehlička, V., Navrátil, T., Švancara, I., Šelešovská, R.: *Fuel* 123, 107 (2014).
18. Tomášková, M., Chýlková, J., Navrátil, T., Šelešovská, R.: *Energ. Fuel.* 28, 4731 (2014).
19. Mikšíček, J.: Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Pardubice 2016.
20. Luong, J. H. T., Male, K. B., Glennon, J. D.: *Analyst* 134, 1965 (2009).
21. Kraft, A.: *Int. J. Electrochem. Sci.* 2, 355 (2007).
22. Chýlková, J., Tomášková, M., Janíková, L., Šelešovská, R., Navrátil, T., Chudobová, P.: *Chem. Pap.* 71, 1047 (2017).
23. Tomášková, M., Chýlková, J., Šelešovská, R., Janíková, L.: *Monatsh. Chem.* 148, 457 (2017).
24. Tomášková, M., Chýlková, J., Machalický, O., Šelešovská, R., Navrátil, T.: *Int. J. Electrochem. Sci.* 8, 1664 (2013).

Continuous control of fuels and oils oxidation stability – way of waste reduction

Jaromíra CHÝLKOVÁ, Lenka JANÍKOVÁ, Renáta ŠELEŠOVSKÁ

Institute of Environmental and Chemical Engineering, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic

Summary

The aim of this paper is to summarize possibilities of voltammetric determination of antioxidants in fuels and oils. Voltammetric techniques provide fast, precise, proper, and in comparison with so far applied analytical tools, relatively low cost analytical approach for determination of these electroactive compounds. Considering the waste production, analysis of antioxidants provides important information about oxidation stability and prevents unnecessarily frequent change of oils leading to the waste generation. Moreover, the exhaustion of antioxidants in the particular oil or fuel could lead to the damage or even to the destruction of lubricated components or engines.

Voltammetric analysis of antioxidants is based on monitoring of their electro-oxidation in acidic media namely in the diluted sulfuric acid. Gold disc and boron-doped diamond electrode, respectively, was employed as a working electrode for monitoring of the followed commonly applied antioxidants: 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenole (butylhydroxytoluen, BHT), 2-tert-butylphenol (2-TBF), 2- and 3-terc-butylhydroxyanisoles (mixture of isomers, BHA), terc-butylhydroquinone (TBHQ), propyl gallate (PG), pyrogallol (PY), and N-phenyl-1-naphthylamine (PNA). Besides determination of the individuals, the proposed method was successfully applied for analysis of the antioxidant mixtures. Samples of the mineral and synthetic oils and the biofuels were analyzed with excellent results as well.

Keywords: Antioxidant, analysis, voltammetry, gold electrode, boron-doped diamond electrode, biofuel, oil.

Mária ČARNOGURSKÁ, Marián LÁZÁR, Peter KURILLA, Tomáš BRESTOVÍČ, Natália JASMINSKÁ, Peter LUKÁČ,
Romana DOBÁKOVÁ: Vysokoteplotné spracovanie a zhodnocovanie vyradených elektrochemických článkov
a batérií plazmovým tavením

Vysokoteplotné spracovanie a zhodnocovanie vyradených elektrochemických článkov a batérií plazmovým tavením

Mária ČARNOGURSKÁ, Marián LÁZÁR, Peter KURILLA, Tomáš BRESTOVÍČ,
Natália JASMINSKÁ, Peter LUKÁČ, Romana DOBÁKOVÁ

Faculty of Mechanical Engineering, TUKE, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice,
e-mail: maria.carnogurska@tuke.sk

Súhrn

V článku sú prezentované výsledky z procesu tavenia elektrochemických NiMH článkov a batérií po dobe ich životnosti. Proces tavenia prebiehal v redukčnej atmosfére. Experiment sa uskutočnil s troma vzorkami o hmotnostiach 15, 20 a 40 kg. Troskotvornou prísadou bol CaO a použitým redukčným činidlom uhlík. Výsledky experimentov, realizovaných na 80 kVA plazmovom reaktore, preukázali, že vyradené elektrochemické NiMH články a batérie je možné likvidovať technológiou plazmového tavenia. Vyťažiteľnosť Ni do kovovej fázy je nad 99,3 %. V článku sú uvedené aj chemické analýzy získanej zliatiny, vitrifikovanej trosky, úletu a syntézneho plynu.

Kľúčové slová: elektrochemické články, elektrochemické batérie, plazmové tavenie.

Úvod

Spracovaniu rôznych druhov odpadov technológiou vysokoteplotného plazmového tavenia a splynovania sa v súčasnosti venuje už viacero prác. Danou technológiou možno eliminovať problém spojený so skládkovaním odpadov a tiež zhodnotiť materiálový a energetický obsah odpadu. Technológia plazmového tavenia predstavuje tzv. BAT technológiu (Best Available Techniques) a bol ňou už spracovávaný napr. popolček z komunálneho odpadu^{1,2}, elektronický šrot³ či azbest⁴. Autori článku majú z vykonaných experimentálnych skúšok na 80 kVA plazmovom reaktore aj prvé výsledky z vysokoteplotného spracovania takých odpadov, akými sú katalyzátory s obsahom striebra, katalyzátory s Cu promotorom, autokatalyzátory, aj elektrochemické akumulátory – batérie a články.

Príspevok je venovaný elektrochemickým akumulátorom, ktoré po skončení životnosti predstavujú odpad, ktorý má byť zlikvidovaný alebo materiálovo a energeticky využitý environmentálne dostupnou metódou. Do recykláčnej spoločnosti tento odpad prichádza v triedenej forme (podľa typu) v uzavretých nádobách – obrázok 1. Vyradené elektrochemické články (NiMH) sú v katalógu odpadov radené medzi ostatné odpady – nie nebezpečné.



Obrázok 1: Pohľad na spracovávané NiMH články a batérie

Termodynamický rozbor tavenia a splynovania NiMH akumulátorov

Opotrebované elektrochemické články a batérie predstavujú multikomponentnú heterogénnu zmes, ktorá obsahuje: kovy a ich zlúčeniny, uhlík, plasty, elektrolyt a nekovy.

Pri termodynamických úvahách sa vychádzalo z predpokladu, že opotrebované elektrochemické články a batérie sa budú taviť v plazmovom reaktore, bez predchádzajúcej úpravy v silne redukčných podmienkach. Pri tavení opotrebovaných elektrochemických akumulátorov sa na redukciu oxidov kovov použije ako redukčné činidlo uhlík, ktorý:

- sa môže pridať do vsádzky priamo,
- sa nachádza v opotrebovaných batériach vo forme grafitu,
- vznikne termickým rozkladom plastov, papiera a elektrolytov, nachádzajúcich sa v opotrebovaných elektrochemických článkoch, ktoré sa počas tavenia v plazmovom reaktore pri teplote okolo 1600 °C termicky rozložia na jednoduché plynné zlúčeniny a uhlík podľa obecnej chemickej reakcie⁵



v ktorej $C_aH_bO_cCl_dS_eN_f$ predstavuje obecný chemický vzorec plastov, papiera a elektrolytov.

Pri termickom rozklade plastov, papiera a elektrolytov vznikne pyrolízny plyn (syntézny plyn) s vyššou koncentráciou oxidu uhoľnatého a vodíka a nízkou koncentráciou vodnej pary, síry a chlóru, ktorý sa primárne využije na redukciu oxidov kovov. Ďalej sa predpokladalo, že zlúčeniny kovov nachádzajúce sa v elektrochemických článkoch, sa budú pri tavení v plazmovom reaktore termicky rozkladať⁶

➤ Pri ohrevu oxidu manganičitého (MnO_2) prebiehajú nasledovné reakcie:

- pri teplote 525 °C



- pri teplote okolo 1000 °C



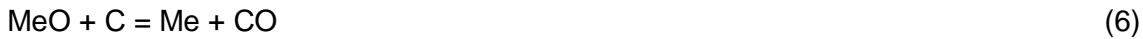
- pri teplote nad 1180 °C



➤ Hydroxid nikelnatý ($Ni(OH)_2$) sa už pri teplote 230 °C rozloží podľa reakcie:



Vznikajúce oxidy kovov, obecne označených ako MeO , sa budú redukovať pomocou uhlíka alebo oxidu uhoľnatého podľa obecných reakcií:



Za predpokladu, že pri redukčnom tavení opotrebovaných elektrochemických článkov a batérií v plazmovom reaktore sa na redukciu oxidov kovov použije pevné redukčné činidlo - uhlík, ustáli sa pri danej teplote v pracovnom priestore plazmového reaktora rovnovážne zloženie plynnej fázy, ktorej pomer p_{CO_2} / p_{CO} odpovedá rovnovážnemu zloženiu Boudouardovej reakcie^{1,7}



za predpokladu, že $p_{CO} + p_{CO_2} = 101325 \text{ Pa}$.

Pre Boudouardovu reakciu platí rovnovážna konštanta:

$$K_{\text{B}} \text{ (8)} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} \cdot a_{\text{C}}} \quad (9)$$

kde p_i je parciálny tlak i-tej zložky v sústave (CO, CO₂, O₂ a pod.) (Pa), a_{C} – aktivita uhlíka v sústave (ak sa v sústave nachádza redukovadlo v tuhom stave, potom $a_{\text{C}} = 1$). Pre Boudouardovu reakciu platí, že so zvyšovaním teploty koncentrácia oxidu uhoľnatého v plynnej fáze rastie, to znamená, že pri teplote tavenia asi 1600 °C sa budeme nachádzať v oblasti vysokého parciálneho tlaku oxidu uhoľnatého. Pri týchto silne redukčných podmienkach bude dochádzať nielen k roztaveniu vsádzky, ale aj k redukcii väčšiny oxidov uvažovaných kovov nachádzajúcich sa v opotrebovaných článkoch a batériach⁸.

Vytavené a vyredukované kovy s vysokým bodom varu sa budú koncentrovať na dne plazmového reaktora ako samostatná kvapalná fáza - zlatina kovov. Hlavnými komponentmi vyredukovej zlatiny, vzhľadom na chemické zloženie elektrochemických akumulátorov, bude Fe, Ni a Co, zatiaľ čo ostatné kovy, ako Cu, Sn, Mn a pod., budú tvoriť v kovovej zlatine minoritné zložky. Z rovnovážnych fázových diagramov pre sústavy Fe-Ni a Co-Fe vyplýva⁹, že teplota redukcie by sa mala pohybovať v rozmedzí 1500 – 1600 °C, pri ktorej sa bude zlatina Fe-Ni-Co nachádzať v kvapalnom stave. Teplota topenia vyredukovej zlatiny Fe-Ni-Co sa v dôsledku rozpúšťania uhlíka v tavenine môže znížiť. Maximálne množstvo uhlíka rozpustené v roztavenom železe, pri danej teplote tavenia, možno teoreticky stanoviť z rovnovážneho fázového diagramu Fe-Fe₃C¹⁰.

Z chemického zloženia opotrebovaných elektrochemických článkov a chemického zloženia pridávaných tavidiel – oxidu vápenatého (CaO), a redukčného činidla, možno určiť chemické zloženie a teplotu tavenia trosiek tak, aby bola pri danej teplote tavenia dobre tekutá a nespôsobovala pri tavení technologické problémy.

Zo stručného termodynamického rozboru vyplýva, že pri redukčnom tavení elektrochemických článkov a batérií v plazmovom reaktore pomocou uhlíka vzniknú tieto produkty:

- **Zlatina**, v ktorej sa budú na dne plazmového reaktora v samostatnej kvapalnej fáze koncentrovať všetky kovy s vysokým bodom varu, ktoré sa vyredukujú uhlíkom alebo oxidom uhoľnatým.
- **Troska**, v ktorej sa budú koncentrovať všetky oxidy kovov s vysokou afinitou ku kyslíku a troskotvorné prísady a nezreagované oxidy kovov. Tieto nezreagované oxidy kovov spolu so strhnutými nesedimentovanými vyredukovanými čiastočkami kovov budú tvoriť hlavné straty kovov v troske. Prudko ochladená troska by mala, pri správnom zložení, spĺňať požiadavky technológie BAT (Best Available Technology).
- **Úlet** bude tvoriť zmes mechanicky strhnutých čiastočiek vsádzky a odparených a skondenzovaných alebo reoxidovaných párov kovov a ich zlúčenín, ktoré majú nízky bod varu a vysoký tlak nasýtených párov.
- **Syntézny plyn** bude tvoriť hlavne zmes dusíka (plazmotvorný plyn), oxidu uhoľnatého a vodíka s nízkou koncentráciou vodnej pary, síry a chlóru. Plyn, ktorý sa nespotrebuje pri redukcii oxidov kovov, je možné po jeho vyčistení použiť v kogeneračnej jednotke na výrobu elektrickej energie a tepla. Ak sa v kogeneračnom zariadení použije mikroturbína, potom spaliny vypúšťané do ovzdušia, spĺňajú požadované emisné limity.

Experimentálna časť

Pre experiment popísaný v úvode článku boli použité vyčerpané NiMH elektrochemické články a batérie zo separovaného zberu kolektívnych systémov Českej republiky. Predmetný odpad pozostával v rovnakom pomere z monočlánkov i batériových kompaktov v plastových puzdrách od rôznych výrobcov. Na základe toho možno konštatovať, že vzorka pre experimentálne skúšky bola reprezentatívna a odrážala skutočné priemerné chemické zloženie separovaného odpadu NiMH článkov. Tavenie NiMH článkov prebiehalo v 80 kVA plazmovom reaktore. Pri tavení sa kontinuálne vyhodnocovali výstupné kvalitatívne a kvantitatívne dátá syntézneho plynu.

Pomery vsádzkových surovín, pre jednotlivé experimenty tavenia a splynovania, sú v tabuľke 1 spolu s dobu trvania, priemernými hodnotami spotreby elektrickej energie plazmového reaktora a hodnotami spotreby plazmotvorného plynu – dusíka.

Tabuľka 1: Základné dátá vstupných surovín počas experimentu tavenia NiMH článkov a batérií

Experiment	NiMH články (kg)	Troskotvorné prísady (kg)	Redukčné činidlo (kg)	Doba trvania experimentu (min)	Spotreba el. energie (kWh)	Spotreba plazmotvor. plynu N ₂ (l·min ⁻¹)
1	15,0	5,00	0,50	285	61,78	8,5
2	20,0	10,00	4,00	250	64,27	8,5
3	40,0	20,00	6,50	340	62,77	8,5

Výsledky a diskusia

V tabuľke 2 sú uvedené chemické analýzy získaných produktov tavenia a splynovania vyčerpaných NiMH elektrochemických článkov a batérií. Z výsledkov analýz vyplýva, že do zliatiny sa vyredukovali: Fe, Ni, Co, Cr, Cu ale aj časť Si a Mn. Kremík sa vyredukoval z troskovej taveniny vplyvom silných redukčných podmienok a miestneho prehriatia taveniny priamo pod plazmovým oblúkom.

Tabuľka 2: Chemické analýzy a hmotnosť zliatin získaných z tavenia NiMH článkov a batérií

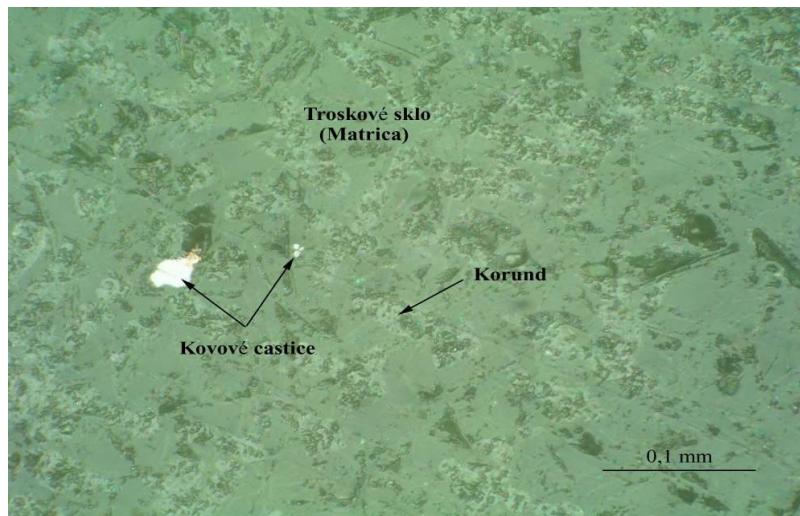
Zliatina		Chemické zloženie (%)							
Experiment	FeNiCo zliatina (kg)	Fe	Ni	Co	Cr	Cu	Si	Mn	
1	8,15	35,00	55,00	7,30	0,043	1,70	0,027	0,483	
2	12,50	36,40	54,30	6,90	0,005	2,20	0,001	0,056	
3	25,20	35,00	58,00	5,70	0,012	1,00	0,052	0,095	

Chemické zloženie trosiek z tavenia a splynovania odpadných NiMH elektrochemických článkov a batérií je uvedené v tabuľke 3, z ktorej vidieť, že v troske sa koncentrovali všetky prvky s vysokou afinitou ku kyslíku ako Ca, Si, Mg, Al, ale aj časť Fe vo forme oxidov FeO a taktiež kovy zo skupiny lantanoidov (Ce, La, Pr a Nd). Strata Ni a Co v troske bola veľmi nízka.

Okrem nevyredukovaného Fe sa v troske nachádzali aj nesedimentované čiastočky FeNiCo zliatiny, ktoré predstavujú mechanické straty tohto kovu v troske, ako to dokumentuje mikrofotografia nábrusu trosky na obrázku 2. Trosky s vysokými mechanickými stratami zliatiny je potrebné recyklovať pretavením. Troska s pomerne vysokým obsahom kovov lantánovej skupiny by sa mala recyklovať hydrometalurgickými postupmi za účelom získania La, Ce ale aj Pr a Nd, ktoré sú v súčasnosti deficitnými kovmi.

Tabuľka 3: Chemické analýzy a hmotnosť trosiek získaných z tavenia NiMH článkov a batérií

TROSKA		Chemické zloženie (%)							
Experiment	Troska (kg)	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Ni	Σ Lantanoidy	Fe _{celk}	
1	9,00	28,87	22,76	0,71	15,57	0,08	26,26	1,02	
2	15,60	29,59	26,48	0,83	18,95	0,13	20,51	1,78	
3	29,20	31,96	23,18	0,35	10,49	0,17	29,93	0,88	



Obrázok 2: Mikrofotografia trosky z tavby NiMH článkov

Úlety sa zachytávali v cyklónovom odlučovači a následne i v ďalších filtračných zariadeniach. Syntézny plyn, zbavený úletu, sa chladil z teploty 1450 až 1500 °C na teplotu 160 °C. Chemické zloženie zachytávaných úletov je uvedené v tabuľke 4, z ktorej vyplýva, že úlet okrem oxidov CaO, SiO₂, MgO a Al₂O₃, mechanicky strhnutých zo vsádzky, a nezreagovaného uhlíka pridávaného k vsádzke, obsahoval aj skondenzované pary kovov Na, K, Cu, Ni aj Fe. Úlet je možné bez väčších problémov recyklovať, čím sa celková výťažnosť kovov zvýši.

Tabuľka 4: Chemické analýzy a hmotnosť úletov vznikajúcich pri tavení NiMH článkov a batérií

ÚLET		Chemické zloženie (%)								
Experiment	Úlet (kg)	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na	K	Cu	Ni	Strata žíhaním
1	0,25	9,22	0,69	14,24	0,36	17,97	12,59	17,98	0,81	20,90
2	0,97	9,13	1,03	17,35	0,42	15,14	11,60	19,21	1,14	18,80
3	1,30	8,70	1,07	22,19	0,55	15,00	11,42	17,67	3,10	18,12

Koncentrácie hlavných zložiek syntézneho plynu z jeho chromatografickej analýzy na CO, CO₂, H₂, N₂ a CH₄, ktorý vznikal pri tavení a splynovaní NiMH článkov a batérií sú sumárne uvedené v tabuľke 5. Zložky syntézneho plynu boli počas experimentu merané kontinuálne. V tabuľke 5 sú ich stredné hodnoty.

Tabuľka 5: Priemerné hodnoty zložiek syntézneho plynu

SYNTÉZNY PLYN		Priemerná chromatografická analýza (obj. %)				
Experiment	Syngas (m ³ ·h ⁻¹)	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂
1	12,03	6,41	11,41	1,06	0,00	81,12
2	19,07	5,40	10,67	4,02	0,00	79,91
3	13,30	16,90	19,57	0,44	0,00	63,09

Od úletu vyčistený syntézny plyn (SP) sa spaľoval v kogeneračnej jednotke s mikroturbínou CAPSTONE C65, v ktorej sa vyrábala elektrická a tepelná energia. Kogeneračná jednotka pracovala s pevným nastavením požadovaného elektrického výkonu (55 kW).

Celková výťažnosť záujmového neželezného kovu – niklu, zo spracovaných NiMH článkov a batérií do kovovej fázy, pri ich tavení a splynovaní v plazmovom reaktore, je sumárne uvedená v tabuľke 6.

Tabuľka 6: Vyhodnotenie experimentov tavenia a splynovania NiMH článkov a batérií z pohľadu materiálového a energetického využitia odpadu

Súhrnné hodnotenie experimentov tavenia a splynovania NiMH článkov						
Experiment	Výťažnosť Ni do kovovej fázy (%)	Energetické využitie syntézneho plynu v kogeneračnej mikroturbíne				
		Priemerná spotreba ZP bez SP ($m^3 \cdot h^{-1}$)	Priemerná spotreba ZP so SP ($m^3 \cdot h^{-1}$)	Priemerná obj. náhrada SP za ZP ($m^3 \cdot h^{-1}$)	Výhrevnosť ZP (pôvod: Rusko) ($MJ \cdot m^{-3}$)	Relatívna vypočítaná výhrevnosť SP ($MJ \cdot m^{-3}$)
1	99,80	22,00	21,42	0,58	38,231	1,843
2	99,54	22,00	21,12	0,88	38,231	1,764
3	99,39	22,00	19,94	2,06	38,231	5,921

Záver

Cieľom príspevku bolo poukázať na možnosť pyrometalurgického spracovania plazmovým tavením takého odpadu, akým sú opotrebované elektrochemické NiMH články a batérie.

Výťažiteľnosť Ni do kovovej fázy predstavuje u spracovávaných NiMH článkov a batérií až 99 %. Získaná inertná troska, ktorá sa v plazmovom reaktore koncentruje ako samostatná fáza na povrchu kovovej fázy, obsahuje nežiaduce kovy a ich prímesi a môže sa využiť v stavebníctve alebo ukladať na skládky.

Okrem chemického zloženia zlatiny, trosky a úletu sa pri experimente tavenia NiMh článkov a batérií sledovalo aj zloženie vznikajúceho syntézneho plynu. Syntézny plyn bol odvádzaný z plazmového reaktora do systému čistenia a chladenia. Po ochladení v systéme chladičov sa syntézny plyn znova ohrial nad rosný bod, zmiešal sa so zemným plynom a následne sa spálil v kogeneračnej jednotke s mikroturbínou. V kogeneračnej jednotke sa vytvorila elektrická a tepelná energia. Tepelná energia sa získávala vo forme vykurovacej vody prostredníctvom výmenníka obtekanej spalinami. Kogeneračná jednotka pracovala s pevným nastavením požadovaného elektrického výkonu (55 kW).

Podakovanie

Článok vznikol za podporu grantového projektu č. 003TUKE-4/2016, projektu ITMS26220220044.

Literatúra

1. Lázár, M., Lengyelová, M., Imriš, I.: Vitrifikácia popolčeka zo spaľovania komunálneho odpadu v plazmovom reaktore, Chem. listy 108, 2 (2014).
2. Čarnogurská, M., Lázár, M., Puškár, M., Lázárová, M., Širillová, L., Václav, J.: Measurement and evaluation of properties of MSW fly ash treated by plasma, Measurement 62 (2015).
3. Lázár, M., Imriš, I., Lázárová, M., Horbaj, P.: Pyrometalurgické spracovanie elektronického odpadu plazmovou technológiou, Chem. listy. 109, 7 (2015).

Mária ČARNOGURSKÁ, Marián LÁZÁR, Peter KURILLA, Tomáš BRESTOVÍČ, Natália JASMINSKÁ, Peter LUKÁČ, Romana DOBÁKOVÁ: Vysokoteplotné spracovanie a zhodnocovanie vyradených elektrochemických článkov a batérií plazmovým tavením

4. Lázár, M., Čarnogurská, M., Brestovič, T., Jasminská, N., Bednárová, L., Kmet'ová, L., Jezný, T.: High-Temperature Processing of Asbestos-Cement Roofing Material in a Plasma Reactor, Pol. J. Environ. Stud., 25, 5 (2016).
5. Imriš, I., Klenovčanová, A., Molčan, P.: Energy recovery from waste by the plasma gasification process, Archives of thermodynamics, 26, 2 (2005).
6. Sevrjukov, N. N., Kuzmin, B. A., Čeličev, J. V.: Obecné hutnictví. SNTL Praha 1958.
7. Čarnogurská, M., Lázár, M.: Plazmové spracovanie odpadov. Typopress – tlačiareň s.r.o. Košice 2013.
8. Robbins, C., R., McMurdie, H., F.: Phase Diagrams for Ceramists. The American Ceramic Society, 1969.
9. Hansen, M.: Constitution of Binary Alloys. Second Edition. McGra-Hill New-York, 1958.
10. Vojtěch, D.: Kovové materiály. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. Praha 2006.

High-temperature processing and recovery of rejected electrochemical cells and batteries

Mária ČARNOGURSKÁ, Marián LÁZÁR, Peter KURILLA, Tomáš BRESTOVÍČ, Natália JASMINSKÁ, Peter LUKÁČ, Romana DOBÁKOVÁ

Technical University of Košice, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Power Engineering, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovakia
e-mail: maria.carnogurska@tuke.sk

Summary

The following article presents the results of the smelting process of electrochemical NiMH cells and batteries after their lifetime. The smelting process occurs in reducing atmosphere. The experiment was carried out with three samples of 15, 20 and 40 kg. CaO was used as slag-agent and carbon was used as the reducing agent. The results of experiments, carried out in the 80 kVA plasma reactor have shown that rejected electrochemical NiMH cells and batteries can be disposed by plasma smelting technology. Recovery of the Ni by this method in the metal phase is over 99.3%. The article also contains chemical analyzes of acquired alloy, vitrified slag, fly and synthesis gas.

Keywords: electrochemical cells, electrochemical batteries, plasma smelting

Srovnání vlivu mikromletého betonu a mramorové moučky na mechanické vlastnosti cementových past

Zdeněk PROŠEK, Jaroslav TOPIČ, Jakub ĎUREJE, Jan TREJBAL

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, Česká republika
e-mail: zdenek.prosek@fsv.cvut.cz

Souhrn

Článek se věnuje problematice recyklace betonu. Konkrétně se zabývá využitím mikromletého betonu vznikajícího při zpracování starého betonu a železobetonu jako částečné náhrady cementu a mikroplniva v cementových kompozitech. V rámci experimentu je využito dvou variant mikromletého betonu, který se liší především původem a jemností mletí. Pro srovnání je také využita mikromletá mramorová moučka, která by se měla podle ČSN EN 206-1 chovat inertně. Článek se zaměřuje jednak na vliv použitého materiálu na vývin hydratačního tepla, ale také na mechanické vlastnosti cementové pasty s 50 % hm. obsahem mikromletého betonu nebo mramorové moučky.

Klíčová slova: Cementová pasta, mikromletý beton, mikromletý mramor, mechanické vlastnosti.

Úvod

V běžné stavební praxi se recyklovaný beton, ve formě drti, používá na zásypy a úpravy terénu, dále pro podkladní vrstvy silnic [1, 2] nebo pro povrchy nezpevněných komunikací [3, 4]. Při využití třídění je možné recyklát využít i do nového betonu, nejběžnější je využití hrubších frakcí recyklovaného betonu jako kameniva. V menším množství se pak obdobně zpracovávají jemné frakce betonového recyklátu. Problém ovšem nastává při zpracování velmi jemné frakce (< 1 mm). Zpracování této velmi jemné frakce sebou nese mnoho komplikací a často bohužel i další finanční náklady. Z literatury jsou známé případy využití této jemné frakce recyklovaného betonu jako termálně aktivované náhrady pojiva [5], jako směsi pro výrobu cementu [6] nebo jako součást pojiv na bázi geopolymérů [7]. Vzhledem k vysokým nárokům na spotřebu energie a produkci CO₂ se jako udržitelné a environmentálně šetrné jeví hlavně metody, kdy je velmi jemná frakce recyklovaného betonu využívána ve své surové podobě. Lze mezi ně uvažovat použití v pojivech na bázi geopolyméru, jako mikrofilteru cementových směsí nebo jako částečné náhrady cementu.

Možnost náhrady pojiva jemnou frakcí recyklovaného betonu byla řešena v několika pracích [8, 9], přímo bylo pojivo nahrazeno ve směsi malt v množství do 25 hm %. Výsledkem bylo snížení pevnosti v tlaku až o 20 %. Článek, oproti již publikovaným, se přímo zabývá využitím možného hydratačního potenciálu mikromletého betonu. Rozemletí staré cementové pasty na jemné částice by mohlo mít za následek odhalení nehydratovaného jádra cementových zrn, které mohou při styku s vodou dále hydratovat. Pro srovnání je také využita mikromletá mramorová moučka, která by se měla podle ČSN EN 206-1 a dalších autorů chovat inertně [10, 11].

Experimentální část

Vzorky cementové pasty byly vyrobeny z cementu CEM I 42,5 R (Radotín) a mikromletého betonu nebo mikromleté mramorové moučky. Mikromletý beton vznikl za použití vysokorychlostního mlýnu od firmy LAVARIS s.r.o. ze starých železničních pražců (P) a z betonových odvodňovacích žlabů (Z) zničených během výroby. Mikromletá mramorová moučka (M) byla taktéž mikromletá vysokorychlostním mlýnem a vznikla pomletím mramorových kalů, které vznikly jako odpad ze zpracování vápencového mramoru v ČR (Beroun, Jež s.r.o.). Mramorový kal vznikl při zpracování mramoru a to přímo v průběhu procesu řezání a broušení mramoru.

Patronem tohoto čísla je Ústav environmentálního a chemického inženýrství Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice

Složení testovaných vzorků je zřejmé z tabulky 1. Vodní součinitel vyjadřuje poměr vody k celkové hmotnosti suché směsi (cement plus recyklát). Vodní součinitel byl navržen tak, aby mokrá směs měla shodnou zpracovatelnost, která byla kontrolována zkouškou rozlivu kuželes. Vzorky cementové pasty byly po jednom dni odformovány a následně uloženy do vody. Zkoušení mechanických vlastností probíhalo při stáří 28 dnů. Vzorky měly rozměr $40 \times 40 \times 160$ mm a každá sada vždy obsahovala 6 vzorků.

Granulometrické měření mikromletého betonu a mikromleté mramorové moučky bylo provedeno laserovým granulometrem Fritsch Anlysette 22 MicroTec plus. Měření vývinu hydratačního tepla bylo prováděno na isotermním kalorimetru TAM Air. Pro měření bylo použito celkem 8 komor (pro každou směs dvě komory). U vzorků byl sledován 7 denní vývin hydratačního tepla při stálé teplotě 20°C . Směsi byly uloženy v plastových uzavíratelných nádobkách, které byly před vložením do kalorimetru popsány, zváženy a nakonec zhutněny. Každá nádobka obsahovala přibližně 31 až 33 g směsi. Výstupem z kalorimetrického měření byl tepelný tok ve W. Výsledky z kalorimetrického měření byly na základě hmotnosti Portlandského cementu přepočteny na hodnoty vztažené na 1 g cementu (tedy referenční cement byl podělen celkovou hmotností suché směsi a směsi, kde bylo 50 hm. % cementu nahrazeno recyklátem, byly poděleny půlkou celkové hmotnosti). Uvedený přepočet byl proveden pro zvýraznění rozdílů v tepelném toku vlivem recyklátu. Pro zjištění složení materiálů byla provedena mikroskopická mikroanalýza. Pro mikroskopickou prvkovou analýzu byl použit elektronový mikroskop ZEISS Merlin FEG SEM, umístěný v Univerzitním centru energeticky efektivních budov, s energodisperzním (EDS) a vlnově disperzním analyzátorem (WDS). V průběhu analýzy bylo použito urychlovací napětí 10 kV a proud ve velikosti 70 pA. Pracovní vzdálenost stolku byla 8,5 mm a doba získávání spektra z bodové analýzy byla 180 sekund.

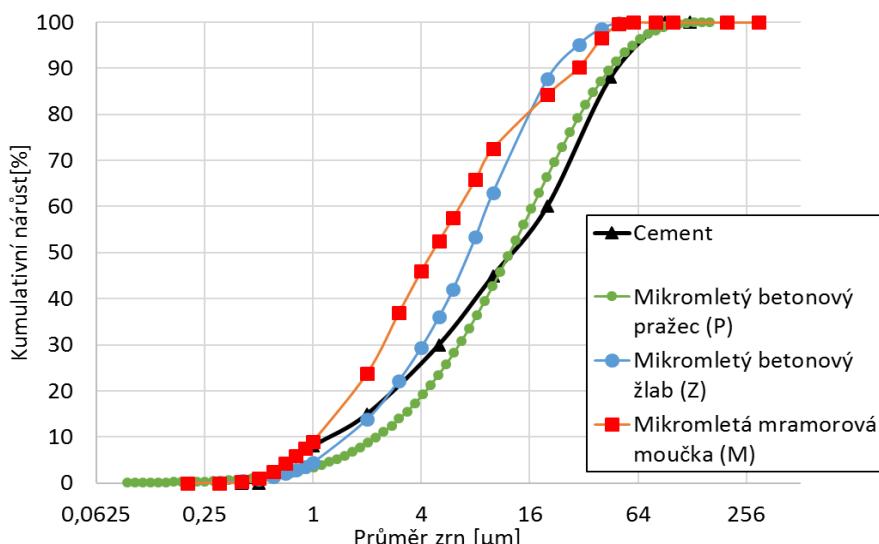
Mechanické zkoušky ztvrdlých vzorků byly prováděny na lisu FP100 Heckert. Pevnost v tahu za ohybu byla vyhodnocena z tříbodové zkoušky. Podpěry vzorku byly ve vzdálenosti 100 mm a rychlosť zatěžování byla dána posunem 0,1 mm/s. Pevnost v tlaku byla zkoušena na zlomcích z ohybové zkoušky. Rychlosť zatěžování byla dána posunem 0,3 mm/s.

Tabulka 1: Složení vzorků

Ozn.	Složení					Objemová hmotnost [kgm^{-3}]	Zpracovatelnost – rozliv [mm]
	Cement CEM I 42,5R [g]	Mikromletý betonový pražec [g]	Mikromletý betonový žlab [g]	Mikromletá mramorová moučka [g]	Vodní součinitel [-]		
CEM (ref.)	3000	0	0	0	0,35	2085 ± 18	179
P	1500	1500	0	0	0,42	1957 ± 3	180
Z	1500	0	1500	0	0,42	1840 ± 8	177
M	1500	0	0	1500	0,31	1760 ± 8	180

Výsledky a diskuse

Z výsledků laserové granulometrie (obrázek 1) je zřejmé, že vzorky mikromletého recyklátu mají srovnatelnou nebo menší velikost zrn než použitý referenční cement. Vzhledem k tomu je možné, že u betonu došlo k rozrcení cementových zrn a odhalení nezhydratovaného jádra. Navíc může mikromletý beton a mramorová moučka fungovat jako mikroplnivo. Nejjemněji je namleta mramorová moučka (M) a poté betonový žlab (Z). Betonový pražec je namlet podobně jako použitý cement.

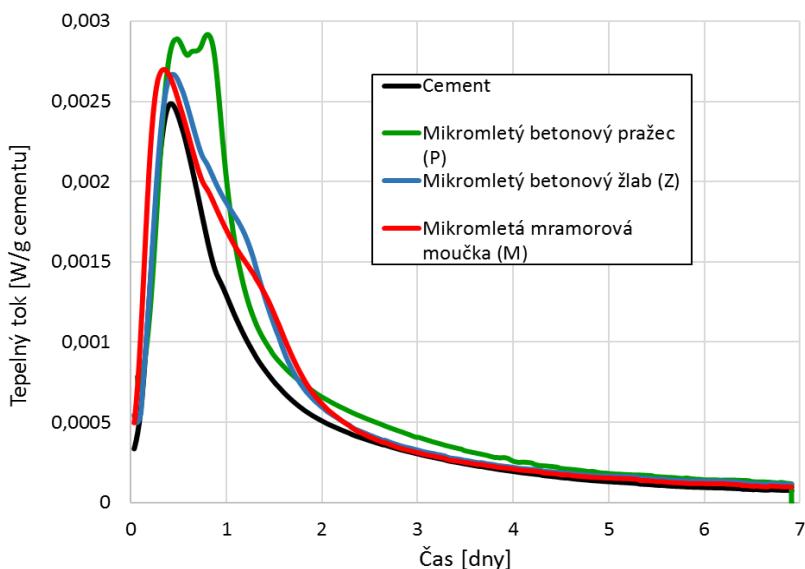


Obrázek 1: Kumulativní křivka zrnitosti

Z obrázku 2 je vidět, že nejvíce tepla (přepočteného na 1 gram cementu) produkovala směs cementu a mikromletého betonového pražce (P). Další dvě směsi s recyklátem produkovaly obdobné množství tepla (mikromletý betonový žlab a mikromletá mramorová moučka). Aby byl vyloučen vliv alkálií, byla změřena hodnota pH (tabulka 2). Z výsledků je patrné, že směs s mikromletým pražcem a směs s mikromletým žlabem má přibližně stejnou hodnotu pH. Protože vzorek žlabu má obdobný vývin hydratačního tepla a jemnost jako mramorová moučka, lze předpokládat, že v průběhu hydratace se bude chovat inertně [10, 11] a bude pouze vytvářet nukleační centra pro růst krystalů portlanditu. Výsledky naznačují, že mikromletý betonový pražec by mohl mít nejpříznivější vliv na výsledné mechanické vlastnosti.

Tabulka 2: Hodnoty pH testovaných materiálů.

Vzorek	Hodnota pH
CEM I 42,5 R	12,54 ± 0,04
Mikromletý betonový pražec s cementem 1:1	12,11 ± 0,09
Mikromletý betonový žlab s cementem 1:1	12,20 ± 0,13
Mramorová moučka s cementem 1:1	11,23 ± 0,10



Obrázek 2: Vývin hydratačního tepla po dobu 7 dní

Výsledky z prvkové analýzy provedené pomocí elektronové mikroskopie a EDS detektoru jsou zobrazeny v tabulce 3. Směrodatná odchylka naměřených výsledků byla do velikosti 10 % z hodnoty. Z výsledků je patrné, že recykláty neobsahují látky, které by mohly mít v cementovém kompozitu negativní vliv na užitné vlastnosti. Dále bylo zjištěno, že v průběhu recyklace pomocí vysokorychlostního mletí dochází nejen k pomletí zhydratované cementové matrice, která by částečně mohla plnit funkci pojiva a plniva, ale také k pomletí původního plniva, které v budoucím kompozitu bude plnit pouze funkci plniva. Nakonec bylo zjištěno, že mramorový recyklát je tvořen z většiny z kalcitu a proto se jedná o vápencový mramor.

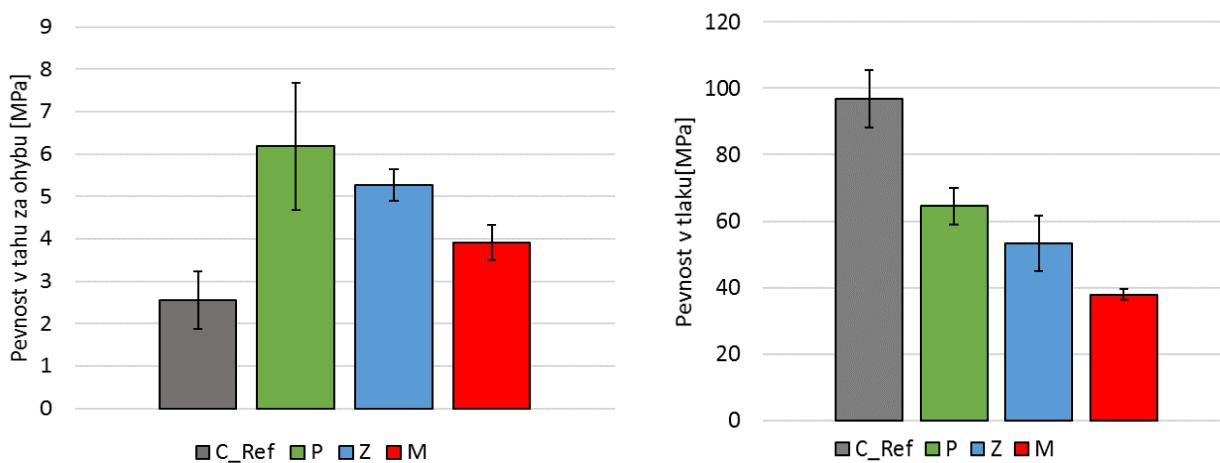
Tabulka 3: Výsledky z prvkové analýzy pomocí EDS

Prvek	Množství [%]			
	Cement	Pražec (P)	Žlab (B)	Mramor (M)
Ca	49,4	5,5	2,3	54,6
O	33,7	49,0	48,2	45,3
Si	8,7	35,0	37,6	-
Al	3,5	5,0	5,3	-
Fe	2,4	1,9	1,6	-
Mg	1,5	< 1	< 1	< 1
K	< 1	1,3	2,3	-
S	< 1	< 1	< 1	-
Na	< 1	< 1	1,7	-

Výsledky pevnosti v tahu za ohybu a pevnosti v tlaku jsou zobrazené na obrázku 3. Pevnost v tahu za ohybu cementové pasty s recyklovaným betonem a mramorem se oproti referenčnímu cementu zvýšila. Nejlepší vlastnosti vykazuje vzorek obsahující mikromletý beton z praže (P). O něco nižší pevnost v tahu za ohybu má vzorek (Z). I v případě použití mramorové moučky (M) došlo k nárůstu pevnosti v tahu. Nárůst pevnosti v tahu za ohybu u vzorků s recyklátem byl z největší pravděpodobnosti způsoben vznikem menšího množství mikrotrhlin, z důvodu vlivu plniva a menšího množství uvolněného celkového hydratačního tepla. Pevnost v tlaku se přidáním recyklátu značně snížila. Je to způsobeno příliš vysokým množstvím nahradu cementu. Velké nahrazení cementu umožňuje rozlišit rozdíly mezi

jednotlivými recykláty. Při porovnání vzorků (P), (Z) a (M) je zřejmé, že trend je obdobný jako u pevnosti v tahu za ohybu. Pevnost v tlaku je u vzorků (P), (Z) a (M) redukována vlivem nižšího obsahu cementu. Mechanické vlastnosti u vzorků s recyklátem byly největší v případě použití mikromletého betonového pražce (P).

Směs s betonovým pražcem dosáhla nejvyšší pevnosti v tahu za ohybu a největší pevnosti v tlaku. Uvedený efekt byl způsoben především užitními vlastnostmi původního materiálu. Železniční pražce se vyrábějí jako prefabrikát a také z betonu vyšších pevností, oproti betonovým žlabům, které se vyrábějí z betonů o nižších pevnostech. Další vliv na vyšší pevnost v tlaku směsi s betonovým pražcem může být vliv recyklátu v průběhu hydratace, kde podle kalorimetrie dochází k uvolňování většího množství tepla. Může se jednat o efekt hydratace nezhydratovaných slínků v původním recyklátu, které byly odhaleny pomocí mikromletí. Výsledky jsou ve shodě s výsledky náhrady pojiva v maltové směsi [9].



Obrázek 3: Pevnost v tahu za ohybu (vlevo) a pevnost v tlaku (vpravo) testovaných vzorků

Závěry

Z provedených zkoušek je zřejmé, že druh použitého mikromletého betonu má vliv na výsledné mechanické vlastnosti. Zároveň je zřejmý kladný vliv na zvýšení pevnosti v tahu za ohybu. V případě vzorků (P) byla pevnost v tahu za ohybu zvýšena téměř $2,5\times$ a u vzorků (M) $1,5\times$. Pevnost v tlaku je snížena u vzorku (P) o cca 30 % a u vzorků M o 60 %. Vyšší pevnosti v tlaku by mohlo být dosaženo použitím menšího množství mikromletého betonu a mramorové moučky v rozmezí od 20 do 30 hm. % anebo upravením velikosti vodního součinitele pomocí plastifikátorů nebo superplastifikátorů. Zkoumané materiály mají potenciál hlavně s ohledem na ekologická a ekonomická kritéria, kde by mikromleté betonové recykláty mohly tvořit plnohodnotnou náhradu za běžně využívaná mikroplniva, která jsou z přírodních zdrojů.

V navazující výzkumu se zaměříme na možnost zapojení mikromletého betonového recyklátu v průběhu hydratace, kde bude zkoumán vliv mikromletého betonového pražce na výsledné mechanické vlastnosti na mikro úrovni a na fázové složení výsledných cementových past.

Poděkování

Tohoto výstupu bylo dosaženo s finanční podporou projektu GA ČR č. 17-06771S a projektu Českého vysokého učení technického v Praze č. SGS16/201/OHK1/3T/11.

Literatura

1. A. Barbudo et al., Statistical analysis of recycled aggregates derived from different sources for sub base applications. Construction and Building Materials 28 (2012), 129 – 138.
2. Ch. J. Engelsen et al., Field site leaching from recycled concrete aggregates applied as sub-base material in road construction. Science of the Total Environment 427 – 428 (2012), 86 – 97.
3. I. Vegas et al., Pre-normative research on the use of mixed recycled aggregates in unbound road sections. Construction and Building Materials 25 (2011), 2674 – 2682.
4. R. J. Jiménez et al., Utilisation of unbound recycled aggregates from selected CDW in unpaved rural roads. Resources, Conservation and Recycling 58 (2012), 88 – 97.
5. Z. Shui et al., Rehydration reactivity of recycled mortar from concrete waste experienced to thermal treatment. Construction and Building Materials 22 (2008), 1723 – 1729.
6. J. Shoon et al., Waste fibrecement: An interesting alternative raw material for a sustainable Portland clinker production. Construction and Building Materials 36 (2012), 391 – 403.
7. Ahmari et al., Production of geopolymeric binder from blended waste concrete powder and fly ash. Construction and Building Materials 35 (2012), 718 – 729.
8. V. Bílek, The use of concrete filler as a mineral admixture in concrete. Proc. of 8 th int. Conf. Concrete in the Low Carbon Era (2012), 667 – 675.
9. H. A. Elaqra, Valorization of Recycled Aggregate in Concrete and Mortar. IUG Journal of Natural and Engineering Studies 23 (2015), 26 – 37..
10. A. A. Aliabdo, Re-use of waste marble dust in the production of cement and concrete, Construction and Building Materials 50 (2014), 28 – 41.
11. ČSN EN 206-1 Beton—Část 1: Specifikace, vlastnosti, výroba a shoda. Česká technická norma, 2001. B.m.: Praha: Český normalizační institut.

Comparison between the impact of micronized waste concrete and marble additions on mechanical properties of cementitious pastes

Zdeněk PROŠEK, Jaroslav TOPIČ, Jakub ĎUREJE, Jan TREJBAL

Czech technical university in Prague, Faculty of Civil Engineering, Thákurova 7, 166 29 Praha 6,
Czech Republic

Summary

This paper deals with recycling of concrete. Specifically, it discusses the use of micronized concrete, produced during the processing of old concrete, as a partial cement replacement and filler in the cement-based composites. As part of the experiment a several variations of micronized concrete that differed by origin and fineness. For comparison, the micronized marble powder, because it does not have hydrating properties. Thanks to this the possible effects on hydration can be distinguish from other influences during hydration process. The paper focuses on the influence of the applied material on the hydration heat as well as on the mechanical properties of cement paste with 50% content of micronized concrete or micronized marble powder.

Keywords: Cement paste, micronized concrete, micronized marble, mechanical properties.

Vliv jemnosti recyklované betonové moučky na vývin hydratačního tepla a vliv jejího množství na mechanicko-fyzikální vlastnosti cementové pasty

Jaroslav TOPIČ, Zdeněk PROŠEK, Josef FLÁDR, Pavel TESÁREK

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Thákurova 7, 166 29 Praha 6,
e-mail: jaroslav.topic@fsv.cvut.cz

Souhrn

Článek se zabývá problematikou zpracování jemné frakce betonu (RCP), která vzniká po recyklaci betonu. Konkrétně byl pro experimenty využit starý beton získaný z konstrukčních vrstev dálnice D1. Starý beton byl upraven vysokorychlou mlýnem na 4 varianty (materiály) s různou jemností mletí. V první fázi zkoušek byla na jednotlivých typech recyklátu zkoušena reaktivita/hydriatace v závislosti na jemnosti mletí. Ve druhé fázi byla nejperspektivnější varianta (z pohledu reaktivity/hydriatace) recyklované betonové moučky „RCP IV“ využita k dalšímu testování vlivu množství na mechanické vlastnosti cementové pasty. Nejvyšší hodnoty hydratačního tepla byly naměřeny pro betonovou recyklovanou moučku s nejvyšším měrným povrchem. Nejhodnější množství RCP v cementové pastě z hlediska testovaných mechanických vlastností je od 15 do 20 hm. %.

Klíčová slova: Cementová pasta, recyklovaná betonová moučka, jemnost mletí, hydratační proces, mechanické vlastnosti.

Úvod

Při rozdělení produkce odpadního materiálu dle jednotlivých ekonomických odvětví je právě stavebnictví, zahrnující demoliční práce, odvětvím s největší produkcí odpadu. V EU tvoří stavební a demoliční odpad téměř 33 % z celkových 2,5 miliard tun odpadu [1]. Proto je právě stavební průmysl odvětvím s velkým potenciálem na recyklaci materiálů, které mohou být zároveň v rámci téhož odvětví použity – zrecyklovány. Dle směrnice Evropského Parlamentu a rady [2] by prvním cílem jakékoli odpadové politiky měla být minimalizace nepříznivých účinků vzniku odpadů a nakládání s nimi na lidské zdraví a životní prostředí. Beton je nejvyužívanějším stavebním materiálem, a proto jsou i zdroje betonového recyklátu poměrně snadno dostupné. Avšak kvůli rozdílným vlastnostem starého betonu se výroba a následně kvalita recyklátu velmi liší. Ve stavebnictví jsou tři hlavní oblasti, ze kterých je betonový recyklát získáván, silniční stavby, železniční stavby a pozemní stavby. Recyklace je prozatím řešena především v souvislosti se silničními stavbami. Stávající konstrukci vozovky lze přímo na stavbě zpracovat za pomoci mobilních recyklačních jednotek a znova zpracovat [3, 4]. Je to především proto, že materiál je homogenní a není potřeba ho příliš třídit a upravovat. Když starý beton není znovu použit při rekonstrukci vozovky, je odvezen na skládku nebo do recyklačního zařízení.

Materiály z recyklačních středisek se dále nejčastěji využívají jako hrubé popř. jemné kamenivo do nového betonu [5, 6]. Co se týče kompletní recyklace betonu, tak je zde stále jeden zásadní problém. Hrubší frakce lze zpracovat ve formě recyklovaného kameniva, ale v případě velmi jemné frakce (moučky < 1 mm) doposud neexistuje ideální řešení, které by umožnilo použití v širším měřítku. V současnosti se zkoumá několik možných směrů uplatnění tohoto materiálu v cementových kompozitech [7, 8, 9, 10]. Článek se z uvedených důvodů zaměřuje na využití jemné frakce recyklované moučky získané z konstrukčních vrstev dálnice D1. Oproti jiným výzkumům je využíván beton upravený pouze mletím bez dalších energeticky náročných úprav nebo pomocných přesad.

Experimentální část

Experimentální vzorky byly vyrobeny z cementu CEM I 42,5 R z Radotína a recyklovaného betonu. Recyklovaná betonová moučka (RCP) byla vyrobena za použití vysokorychlostního mlýnu od firmy LAVARIS s.r.o. Pro výrobu recyklované betonové moučky byl použit starý beton získaný rozdrcením a pomletím konstrukčních vrstev krytu modernizované dálnice D1 v úseku 9, dále je tento materiál (resp. jeho čtyři varianty) označován jako „RCP I“ až „RCP IV“.

V první fázi zkoušek byla na jednotlivých typech recyklátu zkoušena reaktivita v závislosti na jemnosti mletí. Jednotlivé druhy recyklované betonové moučky byly smíchány s cementem v poměru 50:50 (pojmenovány jako „CEM+RCP I-IV“) a použity na měření vývinu hydratačního tepla. Jako referenční materiál byl použit samotný cement. Všechny vzorky měly shodný vodní součinitel (voda/suchá směs) 0,45. Při přípravě byl cement s RCP zhomogenizován a následně smíchán s vodou. Poté byla cementová pasta nalita do plastové ampule, vzorky byly zhubeny a zváženy a následně umístěny do kalorimetru TAM Air.

Ve druhé fázi byla nejperspektivnější varianta (z pohledu reaktivity v předchozím testování) recyklované betonové moučky „RCP I“ využita k dalšímu testování. Proto byly vyrobeny vzorky cementové pasty s různým obsahem RCP o rozměrech 40×40×160 mm (viz tabulka 1). Množství recyklované betonové moučky bylo omezeno na 25 hm. %, protože při vyšším obsahu by docházelo k příliš velkým poklesům mechanických vlastností [8]. Vzorky byly dále podrobeny zkouškám mechanických vlastností.

Tabulka 1: Složení vzorků cementové pasty s recyklovanou betonovou moučkou „RCP I“

Směs	Cement (CEM I 42,5 R) [g]	RCP [g]	Poměr voda/směs	Zkouška zpracovatelnosti – rozliv [mm]
CEM (ref.)	1000	-	0,350	130 a 132
RCP I 5 (5 hm. % RCP)	950	50	0,354	131 a 134
RCP I 10 (10 hm. % RCP)	900	100	0,355	130 a 135
RCP I 15 (15 hm. % RCP)	850	150	0,358	135 a 133
RCP I 20 (20 hm. % RCP)	800	200	0,361	132 a 132
RCP I 25 (25 hm. % RCP)	750	250	0,365	133 a 134

Měrný povrch dvou vzorků byl stanoven zařízením Matest E009 pomocí Blainovy metody a u zbylých vzorků byl stanoven laserovou difrakcí. Vzhledem k tomu, že byly získány hodnoty v g/m² (Blain) a cm²/cm³ (laserová difrakce), byl nutné na základě hustoty všechny hodnoty přepočítat na cm²/cm³. Měření vývinu hydratačního tepla cementové pasty bylo prováděno na isotermním kalorimetru TAM Air. Měření probíhalo po dobu 7 dní. Dynamický modul pružnosti vzorků z cementové pasty byl určen pomocí nedestruktivní rezonanční metody, která je založena na měření specifické rezonanční frekvence vzorku. Pro měření byla použita měřící sestava firmy Brüel & Kjær. Pevnost v tahu za ohybu byla měřena na zkušebních vzorcích starých 28 dní. Měření pevnosti v tlaku a pevnosti v tahu za ohybu bylo prováděno na stroji Heckert model FP100. Vzdálenost podpor při měření byla 100 mm. Pevnost v tlaku byla měřena na zlomených vzorcích ze zkoušky pevnosti v tahu za ohybu.

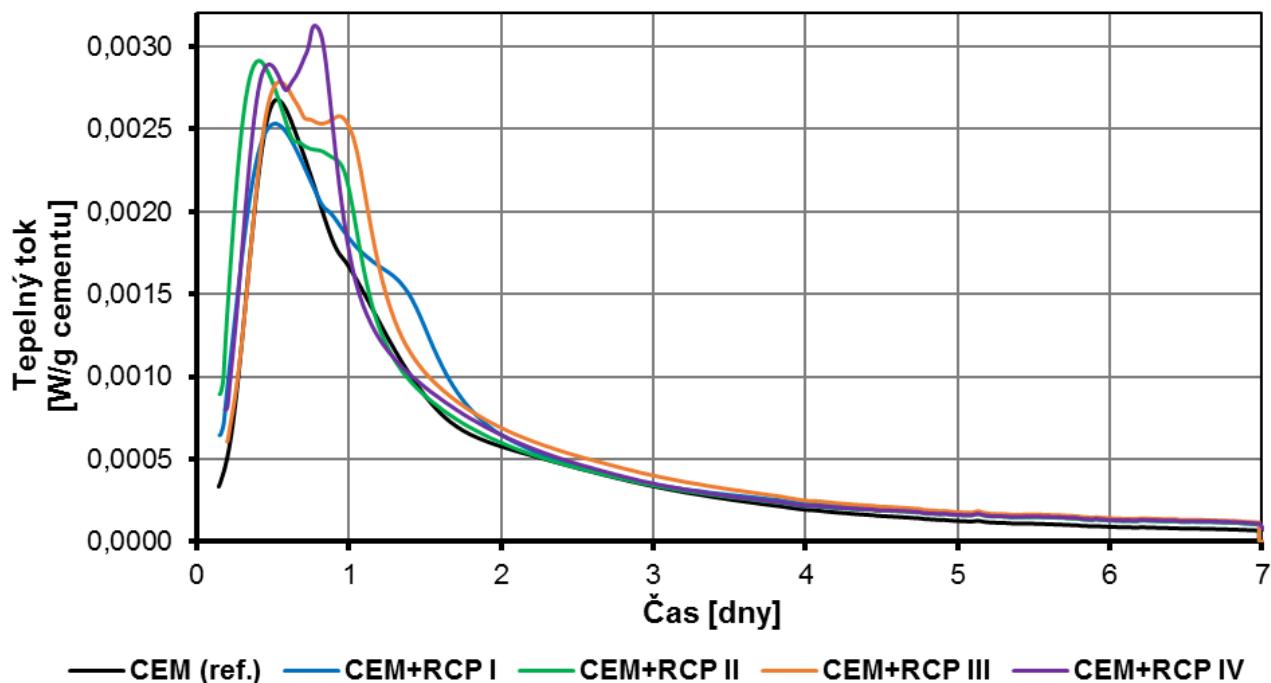
Výsledky a diskuse

Z měření měrného povrch (tabulka 2) je zřejmý stupeň mletí jednotlivých recyklovaných betonových mouček. Nejjemnější namletý je vzorek „RCP IV“ a nejhruběji mletý je vzorek „RCPI“. Měrný povrch moučky „RCP IV“ je oproti vzorku „RCP I“ přibližně trojnásobný. Vzorek „RCP I“ je z hlediska měrného povrchu srovnatelný s referenčním cementem. Dle předpokladů by měly vzorky s největším měrným povrchem vykazovat největší vývin hydratačního tepla.

Tabulka 2: Měrný povrch RCP – úprava rozdílným způsobem mletí

	CEM	RCP I	RCP II	RCP III	RCP IV
Měrný povrch [cm ² /cm ³]	11 749	12 350	21 837	20 768	31 056

Z výsledků kalorimetrického měření (viz obr. 1) je téměř u všech vzorků s recyklovaným betonem ve srovnání s referenčním cementem zřejmý nárůst vývinu hydratačního tepla po dobu prvních 48 hodin. Výsledky jsou přepracovány na 1 gram cementu, tedy hodnoty vyšší než u referenčního vzorku prezentují zvýšení/zapojení RCP do hydratačního procesu. Po 48 hodinách až do konce měření, je vývin hydratačního tepla vyšší u všech vzorků s obsahem recyklované betonové moučky ve srovnání s referenčním cementem. Směs „CEM+RCP I“ vykazuje vlastnosti podobné referenčnímu cementu. Na základě tab. 3 je zřejmé, že všechny pasty obsahující recyklovanou betonovou moučku vyprodukovaly vyšší množství hydratačního tepla. Avšak rozdíl mezi referenčním cementem a vzorky „CEM+RCP I“ a „CEM+RCP II“ je téměř zanedbatelný. Dle prezentovaných výsledků materiálů s recyklovanou betonovou moučkou „RCP I-IV“ je zřejmé, že vyšší jemnost zajišťuje vyšší vývin hydratačního tepla asi o 10 %. Jinými slovy, dojde k odhalení většího množství nehydratovaných zrn, která začínají znova reagovat, a zároveň dojde ke vzniku větší nukleační plochy. Jako nejvhodnější pro další testování byla vybrána recyklovaná betonová moučka s označením „CEM+RCP IV“, u které byl zřejmý vyšší nárůst vývinu hydratačního tepla v oblasti, kdy u běžného portlandského cementu reaguje C₃S a C₃A.

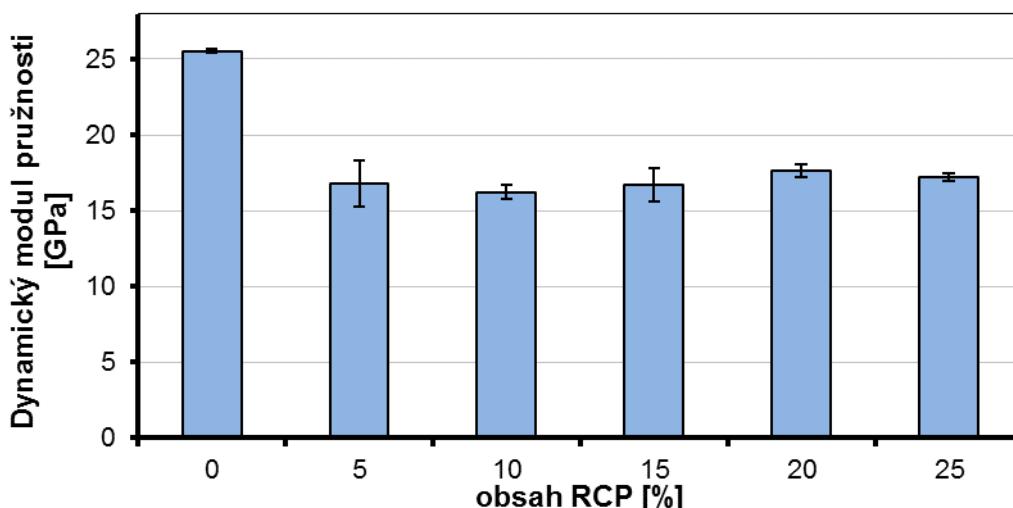


Obrázek 1: Tepelný tok po dobu 7 dní

Tabulka 3: Porovnání hodnot celkového hydratačního tepla po 7 dnech

	CEM (ref.)	CEM+RCP I	CEM+RCP II	CEM+RCP III	CEM+RCP IV
Celkové hydratační teplo [W.s/g cementu]	352	365	367	386	373

Jak je vidět na obr. 2, náhrada cementu recyklátem „RCP IV“ měla za následek pokles modulu pružnosti o 35 % ve srovnání s referenčním cementem. Pokles dynamického modulu pružnosti je závislý na klesající objemové hmotnosti vzorků (viz tab. 4). Objemová hmotnost vzorků byla primárně ovlivněna množstvím RCP a také vyšším vodním součinitelem, které způsobily vznik většího množství pórů u vzorků s RCP.

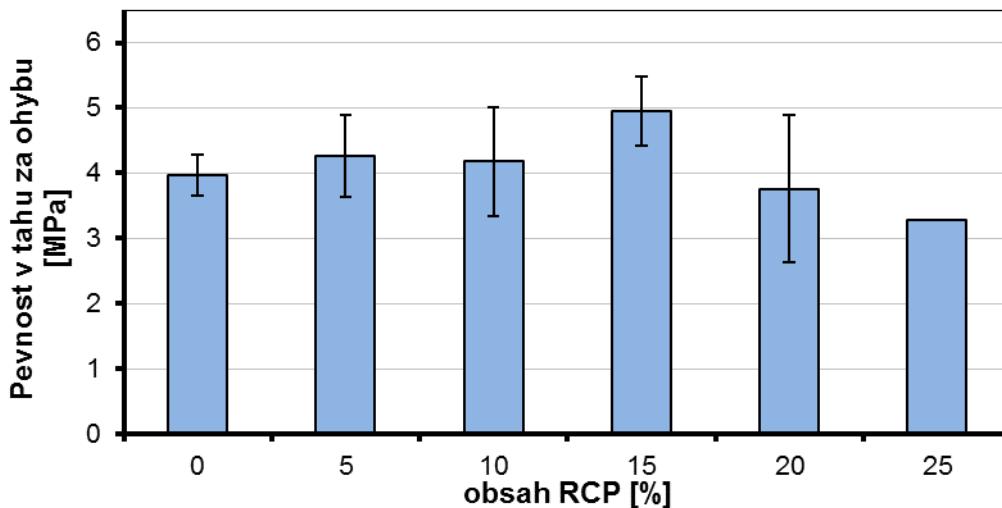


Obrázek 2: Závislost dynamického modulu pružnosti na obsahu RCP IV

Tabulka 4: Objemová hmotnost vzorků

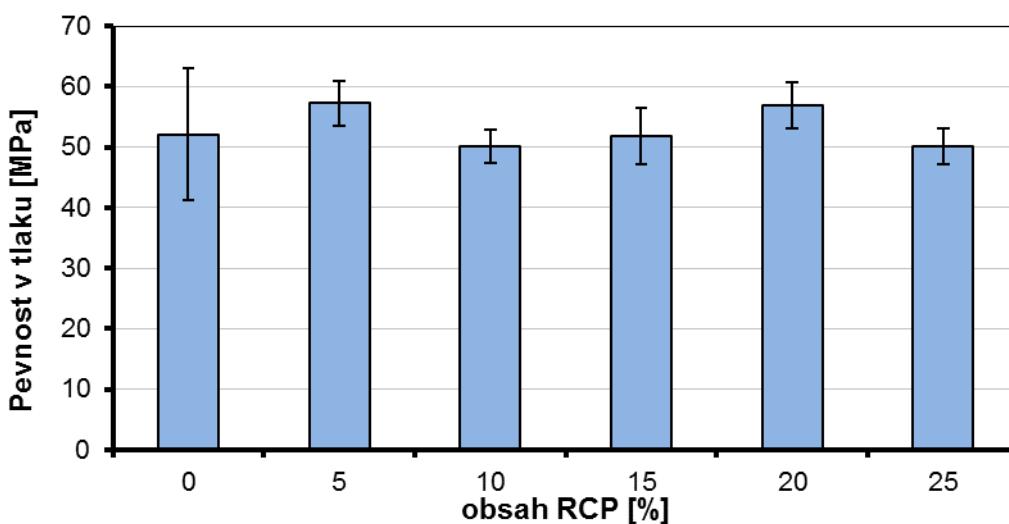
Vzorek	CEM (ref.)	CEM + 5 % RCP IV	CEM + 10 % RCP IV	CEM + 15 % RCP IV	CEM + 20 % RCP IV	CEM + 25 % RCP IV
Objemová hmotnost [kg/m ³]	2050 ± 5	1910 ± 20	1890 ± 2	1840 ± 15	1840 ± 5	1800 ± 10

Na obr. 3 je jasně patrná závislost náhrady cementu RCP na pevnosti v tahu za ohybu. V tomto případě je trend jiný než v případě výše sledovaných modulů. Vzorky s 5 hm. % RCP mají pevnost oproti referenčnímu vzorku vyšší cca o 7 %. V případě 15 hm. % náhrady byl nárůst pevnosti téměř 25 %. Avšak při náhradě nad 20 hm. % dochází již k poklesu pevnosti. Přesto je nutné brát výsledky s rezervou vzhledem k velikosti směrodatné odchylky. Nárůst pevnosti v tahu za ohybu je pravděpodobně částečně způsoben pojivovaly vlastnostmi nezhydratovaných cementových zrn, ale především funkcí RCP jako mikroplniva, tvořícího pevnější matrice s nižším množstvím smršťovacích trhlin. Vyšší obsah recyklované betonové moučky způsobuje pokles pevnosti v tahu za ohybu z důvodu nedostatečného množství cementu mezi jemnými zrnami RCP, která jsou pak nedostatečně spojena.



Obrázek 3: Závislost pevnosti v tahu za ohybu na obsahu RCP IV

Výsledky zkoušek pevnosti v tlaku jsou prezentovány na obr. 4. Pozitivní vliv náhrady cementu na pevnost v tlaku je obdobný jako u pevnosti v tahu za ohybu. Při náhradě do 5 % dochází k nárůstu pevnosti o cca 10 %. Při vyšší náhradě cementu RCP již k nárůstu pevnosti nedochází, ale pevnosti jsou i při 25 % náhradě srovnatelné s referenčním cementem. Pokles pevnosti v tlaku u těchto vzorků byl pouze 4 %. Navýšení pevnosti souvisí především s funkcí recyklátu jako aktivního mikroplniva. Dochází k vyplnění malých pórů jemnými částicemi starého kameniva a cementové pasty obsažené v RCP.



Obrázek 5: Závislost pevnosti v tlaku na obsahu RCP IV

Při srovnání dosažených výsledků s pracemi ostatních autorů je možné vyvodit, že uvedené závěry jsou s jejich výsledky v souladu. Kim a kol. [10] doporučují omezit použití RCP do 15 %. při návrhu cementových malt s RCP, protože potom již dochází k výraznému poklesu hodnot pevnosti v tlaku. K obdobným výsledkům dospěl Shui a kol. [8]. Lidmila a Šeps [11-12] ve svých pracích využívají velmi jemnou frakci recyklovaného betonu ze starých železničních pražců. Ukázali, že díky pomletí lze dosáhnout reaktivních vlastností betonového recyklátu způsobených pravděpodobně odhalením nehydratovaných zrn, množství RPC doporučují v obdobných mezích. Liu a kol. [13] se ve své práci věnuje zkoumání pucolánových vlastností hybridní moučky složené z betonového a cihelného demoličního odpadu. Moučka je tvořena prachovými částicemi produkovanými recyklační linkou, tento

hybridní prášek výrazně ovlivňuje mikrostrukturu cementové pasty. Nejvíce se však na pucolánové aktivitě podílejí cihelná zrna. Na závěr shrnuje, že při vhodném poměru cihelné a betonové fáze a při vhodném dávkování (do 30 hm. %) je možné využít tento hybridní prach jako náhradu cementu v betonu. Srovnání vybraných prací je spíše orientační, protože každý materiál RPC je odlišný a v citovaných pracích byly použity materiály s většími zrnami, resp. jinou křívkou zrnitosti.

Závěry

Z hlediska provedených zkoušek je zřejmé, že cementová pasta s 50 hm. % recyklované betonové mleté moučky upravené mikromletím, produkuje vyšší množství hydratačního tepla na jeden gram cementu než cement samotný. Nejvíce hydratačního tepla vydávají jemněji namleté betony „RCP II, III a IV“. Je to pravděpodobně způsobeno odhalením většího množství nezhydratovaných cementových zrn v recyklované betonové moučce upravené mikromletím a zároveň vlivem zvětšení nukleační plochy pro reakci cementových zrn. Pokles dynamického modulu pružnosti vzorků s obsahem RCP až o 35 % je způsoben klesající objemovou hmotností vzorků, která byla primárně ovlivněna množstvím RCP a také vyšším vodním součinitelem, které způsobil vznik většího množství pórů u vzorků s RCP. Při náhradě cementu 15 hm. % RCP dochází k nárůstu pevnosti v tahu za ohybu o cca 7 %. Při náhradě cementu 5 hm. % RCP dochází k nárůstu pevnosti v tlaku o přibližně 10 %. Zmíněný nárůst pevností je způsoben hydratační a mikroplníkovou funkcí recyklované betonové moučky. V každém případě je zapotřebí před použitím recyklované betonové moučky zjistit co nejvíce informací o původu starého betonu a provézt zkoušky, které přibližně stanoví hydratační, popř. mikroplníkové schopnosti použitého materiálu. Jako nevhodnější množství RCP v cementové pastě z hlediska mechanických vlastností se pohybuje od 15 do 20 hm. %.

Poděkování

Tohoto výstupu bylo dosaženo s finanční podporou GA ČR pod č. 17-06771S.

Literatura

1. Eurostat. Waste statistics in Europe. <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/> (last accessed in 8.2015).
2. SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES) č. 98/2008 ze dne 19. listopadu 2008 o odpadech a o zrušení některých směrnic. Evropská unie.
3. A.R. Pasandín et al., Overview of bituminous mixtures made with recycled concrete aggregates. Construction and Building Materials 74 (2015), 151 – 161.
4. R. J. Jiménez et al., Utilisation of unbound recycled aggregates from selected CDW in unpaved rural roads. Resources, Conservation and Recycling 58 (2012), 88–97.
5. J. Xiao et al., An overview of study on recycled aggregate concrete in China (1996 – 2011). Construction and Building Materials 31 (2012) 364 – 383.
6. F. Rodrigues et al., Physical-chemical and mineralogical characterization of fine aggregates from construction and demolition waste recycling plants. Journal of Cleaner Production 52 (2013), 438 – 445.
7. F. Tomosawa et al., Towards completely recyclable concrete. Integrated design and environmental issues in concrete technology. E & FN Spon, London, UK (1996), 263 – 272.
8. Z. Shui et al., Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures. Construction and Building Materials 23 (2009), 531 – 537.
9. J. Shoon et al., Fines extracted from recycled concrete as alternative raw material for Portland cement clinker production. Cement & Concrete Composites 58 (2015), 70 – 80.
10. Y. J. Kim et al., Utilization of waste concrete powder as a substitution material for cement. Construction and Building Materials 30 (2012) 500 – 504.

11. M. Lidmila et al., Utilization of Recycled Fine-ground Concrete from Railway Sleepers for Production of Cement-based Binder. In 51nd International Conference on Experimental Stress Analysis 2014, Praha 2014, 323 – 326.
12. K. Šeps et al., Mechanical Properties of Mixtures with Crushed Sleepers Stiffened by Synthetic Fibres. In 4th Conference Nano & Macro Mechanics 2013, Praha 2013, 193 – 198.
13. Q. Liu et al., Investigation of using hybrid recycled powder from demolished concrete solids and clay bricks as a pozzolanic supplement for cement. Construction and Building Materials 73 (2014), 754 – 763.

Influence of fineness of recycled concrete powder on the heat evolution and influence of its amount on mechanical-physical properties of cement paste

Jaroslav TOPIČ, Zdeněk PROŠEK, Josef FLÁDR, Pavel TESÁREK

Czech Technical University in Prague, Faculty of Civil Engineering, Thákurova 7, 166 29 Praha 6, Czech Republic.

Summary

The paper deals with the problem of processing of a fine fraction of concrete, which occurs after the recycling of old concrete. In this case the old concrete obtained from the construction layers of the D1 motorway was used for experiments. Old concrete was modified by a high-speed milling on 4 types of recycled concrete powder with different fineness. In the first phase of the tests, reactivity was tested on mentioned types of recycled material, depending on its fineness. In the second phase, the most promising recycled concrete powder (from the viewpoint of reactivity in previous testing) was the recycled concrete detonate "RCP IV" used to further test the effect of the amount on the mechanical properties of cement paste. The highest amount of hydration heat is produced by recycled concrete powder with the highest specific surface. As the most suitable amount of RCP in the cement paste in terms of mechanical properties it varies from 15 to 20 wt. %.

Keywords: Cement paste, recycled concrete powder, fineness, hydration process, mechanical properties.

Nerecenzované a komerční články

Non-peer-reviewed and commercial papers



Smuteční oznámení

Všechno má určenou chvíli a veškeré dění pod nebem svůj čas: Je čas rození i čas umírání, ...

Dne 11. května 2018 nás náhle opustila doc. RNDr. Jana Kotovicová, Ph.D. ve věku pouhých 62 let. Odbornice, po které zůstala řada realizovaných projektů čistší produkce, učitelka s více než padesáti úspěšně obhájenými závěrečnými pracemi a kolegyně, která uměla střízlivě rozlišit důležité od nedůležitého. Zejména však matka, babička a přítelkyně, která pro každého měla slovo povzbuzení, pohotovou pomocnou ruku nebo chvíli tichého naslouchání a porozumění.

Poslední rozloučení proběhlo v pátek 18. 5. 2018 v obřadní síni krematoria města Brna.

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická



ÚSTAV ENVIRONMENTÁLNÍHO A CHEMICKÉHO INŽENÝRSTVÍ

vedoucí: prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.

telefon: 466 037 503, fax: 466 037 068, e-mail: Petr.Mikulasek@upce.cz

Vědecko-výzkumná činnost Oddělení chemického inženýrství:

Vědecko-výzkumná činnost je realizována v rámci základního a aplikovaného výzkumu, formou doplňkové činnosti i v rámci konzultačních poradenských služeb v následujících oblastech:

1. Membránové separační procesy

- Charakterizace separačních membrán

Studium a vývoj nových metod pro charakterizaci filtračních přepážek a mikrofiltracních membrán (distribuce velikosti pórů, integrity test, průtokové charakteristiky tekutin).

- Mikro- a ultrafiltrace

Stanovení a studium procesních charakteristik, intenzifikační metody (např. vliv rotace membrány, fluidní vrstvy, statických vestaveb, dvoufázového toku kapalina-plyn a zpětného promývání membrány na retenci membrány a intenzitu toku permeátu), matematické modelování procesu zejména se zaměřením na separaci ve vícekanálových keramických membránách.

- Nanofiltrace a reverzní osmóza

Stanovení a studium základních procesních charakteristik, diafiltrace, příprava velmi čisté vody, začlenění těchto procesů do složitějších technologických celků.

- Difuzní dialýza a elektrodialýza

Separace anorganických kyselin ze směsi obsahujících anorganické kyseliny a jejich soli, stanovení základních transportních charakteristik, matematické modelování difuzní dialýzy. Studium transportu organických kyselin iontově výměnnými membránami. Výzkum rovnováhy roztok/membrána v binárních a ternárních systémech. Základní procesní charakteristiky elektrodialýzy.

2. Hydromechanické procesy

Stanovení filtračních charakteristik zařízení pro koláčovou filtrace tuhých částic z newtonské i nenewtonské kapaliny.

3. Čištění odpadních vod

Kombinované systémy čištění odpadních vod se zaměřením na membránové separace a biotechnologické procesy.

Přístrojové a softwarové vybavení:

- experimentální zařízení pro testování membrán a software pro vyhodnocení distribuce velikosti pórů
- míchané mikrofiltracní cely
- cross-flow jednotky pro ultrafiltrace a mikrofiltraci disperzních systémů
- mikrofiltracní jednotka se zpětným promýváním membrán
- jednotka pro nanofiltraci a reverzní osmózu Armfield
- univerzální testovací jednotka pro tlakové membránové separační procesy Rhodia
- přístroje pro měření zeta potenciálu a distribuce velikosti částic v disperzních soustavách (Brookhaven BI-Zeta PALS, Malvern Zetasizer Nano ZS)
- vsádkové dialyzační cely
- laboratorní kontinuální dialyzér
- laboratorní elektrodialyzér



Vědecko-výzkumná činnost Oddělení ochrany životního prostředí:

1. Vývoj spektrálních metod prvkové analýzy se zaměřením na analýzu složek životního prostředí, biologických materiálů, materiálovou chemii a vzorků malých rozměrů zahrnující:
 - metody statistického plánování a vyhodnocení laboratorního experimentu s ohledem na řešenou problematiku
 - postupy přípravy vzorku pro roztokové i nedestruktivní analytické metody (kryogenní mletí, tavení, lisování, mikrovlnný rozklad)
 - využití optické emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP OES), hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu (ICP MS), atomové absorpcní spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ETA AAS), spektroskopie lasem indukovaného mikroplazmatu (LIBS) a rentgenfluorescenční spektrometrie (XRF)
2. Osud látek v životním prostředí (studium chování kontrastních látek na bázi gadolinia a jádu používaných v medicínských zobrazovacích technikách)
3. Vývoj metodik pro testování ekotoxicity nanomateriálů na půdních organismech
4. Vývoj metodik kryogenního mletí materiálů pro analytické a technologické účely
5. Toxikologické hodnocení léčiv – výpočet parametrů pro validaci čištění (PDE)
6. Testování nových elektrodových materiálů pro voltametrická měření. Studium voltametrického chování biologicky aktivních látek a kontaminantů životního prostředí. Vývoj nových elektroanalytických metod pro stanovení škodlivých látek v životním prostředí a bioaktivních látek jako jsou léčiva, vitamíny, pesticidy, aj.
7. Monitoring vodních ploch pomocí družicového dálkového průzkumu Země.

Přístrojové a softwarové vybavení:

- Optický emisní spektrometr s buzením v indukčně vázaném plazmatu (Integra XL, GBC Austrálie)
- Hmotnostní spektrometr s ionizací v indukčně vázaném plazmatu (Optimass 9500 a Optimass 8000, GBC Austrálie)
- Atomový absorpcní spektrometr s elektrotermickou atomizací (UltraZ, GBC Austrálie)
- Rentgenfluorescenční spektrometr (ElvaX, Elvatech)
- LIBS spektrometr (Lea S500, Solar TII)
- Příprava vzorku k analýze: tavička (LeNeo, Claise), Analytické přístroje:
- Analyzátor AOX Multi X 2500 se softwarem Multivin
- Kryogenní mlýn (Freezer/Mill 6875, Spex),
- mikrovlnný rozklad vzorků (Speedway Xpert, Berghof)
- Polarografické analyzátoru Eco-Tribo Polarograph se softwarem POLAR.PRO
- Potenciostaty/galvanostaty AUTOLAB PGSTAT 12 se softwarem NOVA
- Spektrofotometrický analyzátor Libra S22, UV/VIS

Pracoviště poskytuje servisní a poradenské služby v oblasti prvkové analýzy.