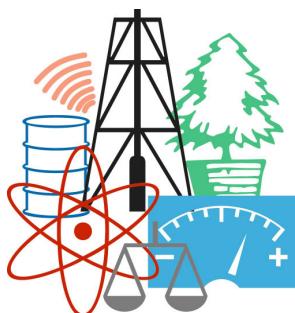


# WASTE FORUM



RECENZOVANÝ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝzkumu a vývoje  
PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ

ROČNÍK 2012

číslo 3  
strana 100 – 158

## Patron čísla

8. ročník česko-slovenského symposia  
Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství  
**ODPADOVÉ FORUM 2013 (17. – 19. 4. 2013, Kouty nad Desnou)**

## **OBSAH**

<b>Úvodní slovo šéfredaktora</b>	102
<b>Pro autory</b>	102
<b>Vermicomposting of Garden Biowaste and Sewadge Sludge</b> Vermikompostování zahradního bioodpadu a čistírenského kalu <i>Aleš HANČ, Petr PLÍVA</i>	103
<b>Use of Vermicomposting for Utilization of Waste from Wine Production</b> Využití vermicompostování pro utilizaci odpadu z výroby vína <i>Andrea Juanola FREIXAS, Ivan LANDA</i>	111
<b>Use of Alternative Binders Induced from the Treatment of Fluidized Fly-ashes in Cold-recycled Pavement Mixtures</b> Uplatnění alternativních pojiv pocházejících z úpravy fluidních popílků ve směsích recyklace za studena určených pro vozovky pozemních komunikací <i>Jan VALENTIN, Jan SUDA, Miloš FALTUS</i>	117
<b>Methods of Sulphates and Heavy Metal Removal from Acid Mine Drainage (AMD)</b> Spôsoby znižovania obsahu síranov a ľažkých kovov z kyslých banských vôd (AMD) <i>Tomislav ŠPALDON, Jozef HANČULÁK, Ol'ga ŠESTINOVÁ, Lenka FINDORÁKOVÁ, Tomáš KURBEL</i>	126
<b>Hodnocení environmentálních rizik recyklovaného kameniva ze stavebního a demoličního odpadu</b> Environmental Risk Assessment of Recycled Aggregates from Construction and Demolition Waste <i>Vladimíra VYTLAČILOVÁ</i>	131
<b>Laboratorní testy mikrovlnného ohřevu odpadů při vývoji technologie termické desorpce</b> Laboratory Tests of Solid Waste Microwave Heating in Thermal Desorption Technology Development <i>Jiří KROUŽEK, Pavel MAŠÍN, Jiří HENDRYCH, Martin KUBAL</i>	137
<b>Termická desorpce vybraných perzistentních organických polutantů při klasickém a mikrovlnném ohřevu</b> Thermal Desorption of Selected Persistent Pollutants with Use of Conventional and Microwave Heating <i>Jiří HENDRYCH, Jiří KROUŽEK, Pavel MAŠÍN, Martin KUBAL, Lucie KOCHÁNKOVÁ</i>	144
<b>Využití ozonu pro odbourávání perzistentních látek ve znečištěných podzemních vodách</b> Ozon Application for Removal of Persistent Pollutants from Contaminated Groundwater <i>Marek ŠVÁB</i>	152
<b>Týden vědy, výzkumu a inovací v Jeseníkách</b>	158

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

**Ročník 2012, číslo 3**

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

**Adresa redakce:** CEMC, Jevanská 12, 100 31 Praha 10, ČR, fax: +420/274 775 869

**Šéfredaktor:** Ing. Ondřej Procházka, CSc., tel.: +420/274 784 448, 723 950 237, e-mail: [prochazka@cemc.cz](mailto:prochazka@cemc.cz)

**Redakční rada:** Prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D., prof. Ing. František Kaštánek, CSc., prof. Ing. Mečislav Kuraš, CSc., prof. Ing. Karel Obroučka, CSc., doc. RNDr. Jana Kotovicová, Ph.D., doc. Ing. Vladimír Čablík, CSc., doc. Dr. Ing. Martin Kubal, doc. Ing. Lubomír Růžek, CSc., doc. Ing. Miroslav Škopán, CSc., Ing. Vratislav Bednářík, CSc.

**Web-master:** Ing. Vladimír Študent

**Redakční uzávěrka:** 8. 7. 2012. **Vychází:** 19. 9 2012



## Úvodní slovo šéfredaktora

*Je po prázdninách, děti se vrátily do školy a já se právě na dovolenou chystám. A tak v návalu práce před svou plánovanou nepřítomností, kdy musím současně dokončit toto číslo, abych jeho pracovní verzi mohl ještě poslat autorům k poslední kontrole a potom jej nechat vyvěsit na internet, a současně předat do tiskárny říjnové číslo Odpadového fóra, mne nic inteligentního a nebo důležitého, co bych napsal do svého úvodního slova, nenapadá. Tak se do toho nebudu nutit.*

*Snad jen, že se podle tohoto čísla zdá, že se finanční motivace pro články v anglickém jazyce ujala, když z osmi článků v čísle jich polovina je v angličtině. Kvalitu překladu neumím posoudit, tak jen doufám, že jeho úroveň neudělá autorům i časopisu ostudu.*

*Nejbližší uzávěrka dalšího čísla je 8. října 2012.*

**Ondřej Procházka**

## Pro autory

České ekologické manažerské centrum (CEMC) na vydávání časopisu WASTE FORUM nedostává žádnou podporu z veřejných zdrojů. Proto se snažíme minimalizovat náklady spojené s vydáváním tohoto časopisu. Proto je časopis vydáván pouze v elektronické podobě a čísla jsou zveřejňována na **volně přístupných** internetových stránkách [www.WasteForum.cz](http://www.WasteForum.cz).

Pro snížení pracnosti přípravy jednotlivých čísel požadujeme, aby autoři příspěvků je posílali do redakce 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**.

Publikační jazyk je čeština, slovenština a angličtina, přičemž kvůli snaze, aby se časopis WASTE FORUM snáze dostal do mezinárodních databází vědeckých časopisů, což je nezbytný předpoklad, aby mohl získat časem i impakt-faktor, je upřednostňována angličtina. V tomto případě však je nezbytnou součástí článku na konci název a abstrakt v českém či slovenském jazyce, jehož rozsah není v rozsahu shora nijak omezen.

Uveřejnění příspěvků v časopisu WASTE FORUM je v zásadě bezplatné. Nicméně abychom příjmově pokryli alespoň nezbytné externí náklady spojené s vydáváním časopisu (poplatky za webhosting, softwarová podpora...), vybíráme symbolický poplatek za uveřejnění poděkování grantové agentuře či konstatování, že článek vznikl v rámci řešení určitého projektu. Tento poplatek činí 200 Kč za každou stránku u příspěvků v anglickém jazyce, u ostatních je 500 Kč za stránku.

Časopis vychází čtvrtletně, uzávěrky jednotlivých čísel jsou vždy 8. ledna, 8. dubna, 8. července a 8. října. Číslo obsahující příspěvky, které úspěšně projdou recenzí a jsou redakcí přijaty, je na internetu vystaveno do dvou až tří měsíců po jeho redakční uzávěrce. Počet příspěvků na číslo není nijak omezen.

# Vermicomposting of Garden Biowaste and Sewage Sludge

Ales HANC<sup>a</sup>, Petr PLIVA<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Czech University of Life Sciences Prague, Kamycka 129, Prague, 165 21, Czech Republic, e-mail: [hanc@af.czu.cz](mailto:hanc@af.czu.cz)

<sup>b</sup>Research Institute of Agricultural Engineering, Drnovska 507, Prague, 161 00, Czech Republic, e-mail: [petr.pliva@vuzt.cz](mailto:petr.pliva@vuzt.cz)

## Summary

Use of garden biowaste and sewage sludge for vermicomposting would be useful especially for smaller municipalities with waste water treatment plants. The study was focused on the evaluation of temperature, pH, electrical conductivity and two forms of mineral nitrogen during five-month vermicomposting of these types of waste. Garden biowaste and its mixtures with sewage sludge should be pre-composted to achieve temperature below 25 °C. The pH value decreased during the process and ranged from 6.9 to 7.3 at the end of the experiment. Electrical conductivity increased from 1.6 to 2.7 mS/cm to the range between 3.0 – 6.8 mS/cm. Content of N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> increased in time and reached its maximum at the end of the process. The course of N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> content was in inverse proportion to N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> content. Just the content of N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> was found as a critical parameter for vermicomposting of sewage sludge and its mixtures with garden biowaste. The optimal content of N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in feedstock for surviving and living of earthworms should not exceed 200 ppm. The value could be achieved by longer pre-composting period or addition of biowaste with low content of N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. However, keeping of other conditions for successful vermicomposting is necessary.

**Keywords:** Vermicomposting, biowaste, sewage sludge, temperature, pH, electrical conductivity, nitrogen

## Introduction

Vermicomposting involves the bio-oxidation and stabilization of organic material by the joint action of earthworms and microorganisms. Although it is the microorganisms that biochemically degrade the organic matter, earthworms are the crucial drivers of the process as they aerate condition, fragment the substrate and thereby drastically increasing the microbial activity.<sup>1</sup>

This product is nutrient rich but also contains high quality humus, plant growth hormones, enzymes, and substances which are able to protect plants against pests and diseases. Many cropping areas in the world are deficient in organic matter and nutrients. Farmers need to use a sustainable alternative which is both economical and also productive while also maintaining soil health and fertility. By adding the vermicompost to soil, money that would have been spent on chemical fertilizers and pesticides may be saved.<sup>2</sup>

The amount of biological waste from gardens and greenery maintenance and sewage sludge from wastewater treatment plants is considerable. In many European countries, a multiple increase of sewage sludge amount over several years or decades can be expected mainly due to an expansion of wastewater treatment plants in smaller communities. There is also increased pressure on municipal biowaste handling. One of the possibilities of subsequent processing is the use of the mentioned waste as a substrate for formation of vermicompost.

Vermicomposting of garden biowaste does not seem to be problematic.<sup>3,4</sup> So, use of mixture of garden biowaste and sewage sludge for vermicomposting would be useful especially for smaller municipalities with waste water treatment plants. Vermicomposting efficiency is affected by substrate composition, physical parameters and chemical properties.<sup>5</sup>

The aim of this study was to examine the possibility of joint vermicomposting of garden biowaste and sewage sludge in terms of temperature, pH, electrical conductivity (EC) and two forms of mineral nitrogen.

## Materials and methods

Garden biowaste and sewage sludge were used in the experiment (Table 1). Individual components of garden biowaste were mixed on the base of composition typical for family houses settlement in spring period when grass, fine branch and rest of soil prevailed.<sup>6</sup> Anaerobically stabilized sewage sludge was obtained from city sewage treatment plant.

**Table 1: Chosen agrochemical parameters of used materials**

	Dry matter %	pH/H <sub>2</sub> O	El. conduct. mS/cm	Vol. solids %	Ntot %	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ppm	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ppm	P <sub>tot</sub> %	K <sub>tot</sub> %
Garden biowaste	46.5	6.5	3.4	87.9	1.8	607	311	0.1	1.2
Sewage sludge	35.1	7.8	0.9	49.0	2.7	1324	6,1	1.8	0.5

Scheme of the experiment is shown in Table 2.

**Table 2: Scheme of the experiment**

Treatm.	Type of processing	Feedstocks (% by volume)
I	Pre-composting and composting without earthworms	Garden biowaste 50% + sludge 50%
II	Pre-composting and vermicomposting	Garden biowaste 100%
III	Pre-composting and vermicomposting	Garden biowaste 50% + sludge 50%
IV	Pre-composting and vermicomposting	Garden biowaste 25% + sludge 75%
V	Vermicomposting only	Sludge 100%

Four treatments (I to IV) were pre-composted in laboratory reactors of 70 L capacity, with perforated stokers enhanced by 40 mm thick foam insulation to reduce heat loss. The reactors were kept in a room at 25°C for 14 days. An active aeration device was used to push air through the composted materials from the bottom. The mixtures were batch-wise aerated for 5 min out of each half hour in volume 4 L air min<sup>-1</sup>. On the basis of our previous experiences, it was found that this aeration level was usually sufficient to achieve the optimal parameters of composting process. Very low aeration levels are insufficient for effective composting, yet on the other hand, increased aeration merely increases cooling of composted material.<sup>7</sup>

For vermicomposting, specially adapted laboratory with controlled conditions (temperature 22 °C, relative humidity 80%, ventilation for 15 minutes every 12 hours) was used. A 13 L of aerobically pre-composted material or raw material was manually mixed with 3 L of substrate contained totally 600 pieces of earthworms of genus *Eisenia*. The mixture was placed into a plastic tray with perforated bottom, equipped with irrigation and temperature measurement (Picture 1). The tray measured 40 x 40 x 18 cm. The covered trays were put into a metal rack. Each treatment was carried out in triplication. Before sampling, the eventual leachate captured in a stainless tray was returned to the vermicomposted material to achieve a closed loop.

A sample of 200g from every tray was collected at the beginning of vermicomposting and every month during five months. The earthworms were sorted out. The resulting samples were dried at laboratory temperature and ground. The samples were analyzed in dry matter because of heterogeneity precaution.

After 3<sup>rd</sup> uptake, 3 L of substrate with earthworms (200 pieces per L) was added again into every tray of treatments III to V because earthworms have escaped.

Measurements of pH and EC were made on samples mixed with deionized water (1:10 w/v dry basis) by WTW pH 340 i and TESTO 240, respectively. Contents of N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in 1:10 (w/v) 0.01 mol L<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> extracts were measured colorimetrically using the SKALAR SAN<sup>PLUS</sup> SYSTEM®. Total element contents were determined in the digests obtained by pressurized wet-ashing (HNO<sub>3</sub> + HCl + HF) with microwave heating Ethos 1 (MLS GmbH, Germany). Concentrations of elements were determined using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES, VARIAN VistaPro, Varian, Australia) with axial plasma configuration.

**Picture 1: Vermicomposting in plastic trays**



## Results and discussion

Temperature is probably the most important factor affecting growth and reproduction of earthworms.<sup>8</sup> Figure 1 illustrates that the maximum temperature of 66 °C was recorded after three days in treatment II contained garden biowaste only. It was probably caused by composition of one-third of finely chopped grass with high content of nitrogen. This is the reason for good digestion by microorganisms and subsequently heating of used material. Addition of sewage sludge to the mixture had adverse effect on temperature. In the second week of pre-composting the temperature in all treatments stabilized in the range of 37 to 44 °C. Based on literature and practical experience, the temperature for the development of earthworm populations should not exceed 25°C. The adverse effect of high temperatures on earthworms is not only direct but also indirect, as a high temperature increases the microbial activity in the substrate, which is reflected in increased consumption of oxygen. This phenomenon may negatively affect the survival of earthworms.<sup>9</sup> Garden biowaste should be therefore pre-composted under conditions set in this experiment for more than 2 weeks. The advantage of using of well pre-composted material in particular is that it is eliminating the risk of temperature increase during the subsequent vermicomposting, even for a single use of a greater volume of such modified material.

Figure 1: Course of temperature (°C) during pre-composting

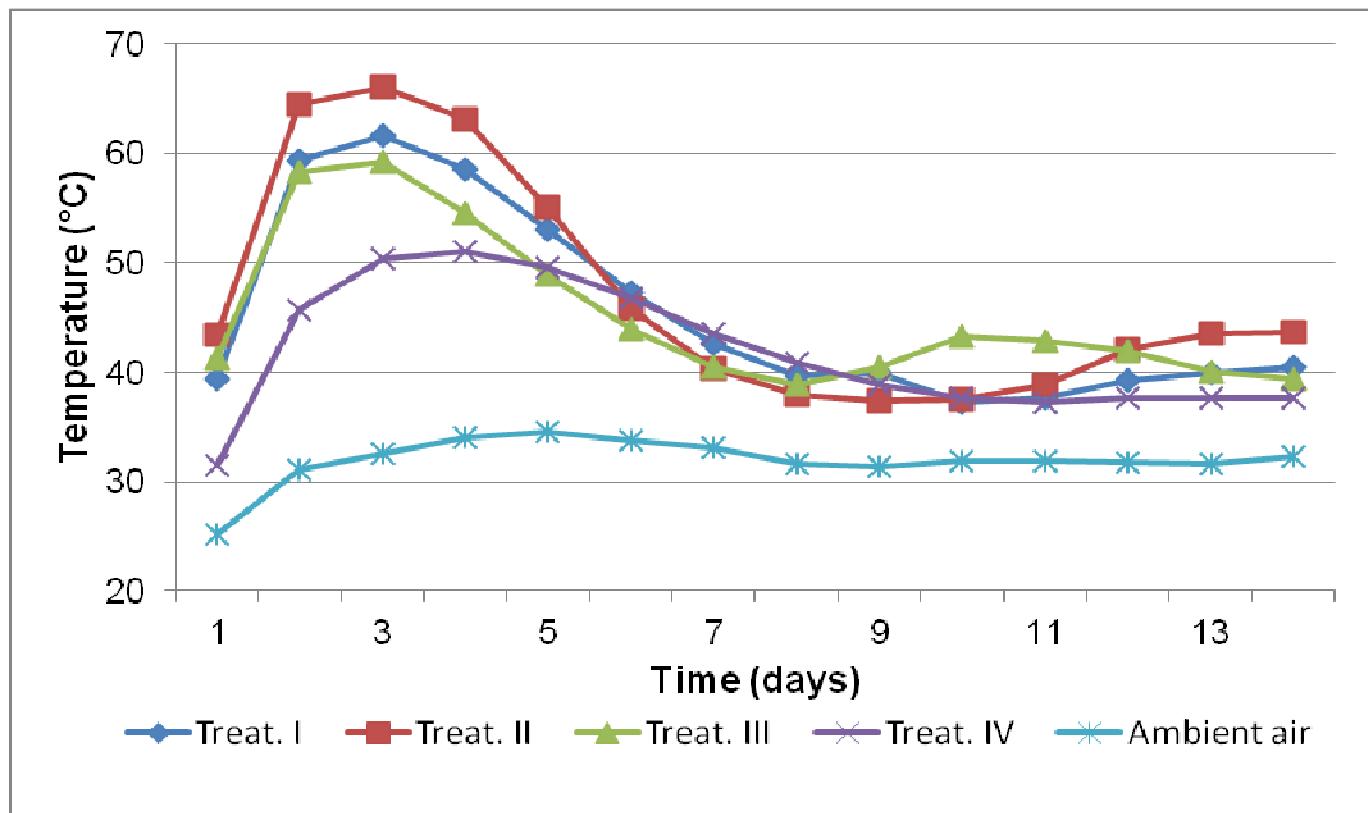
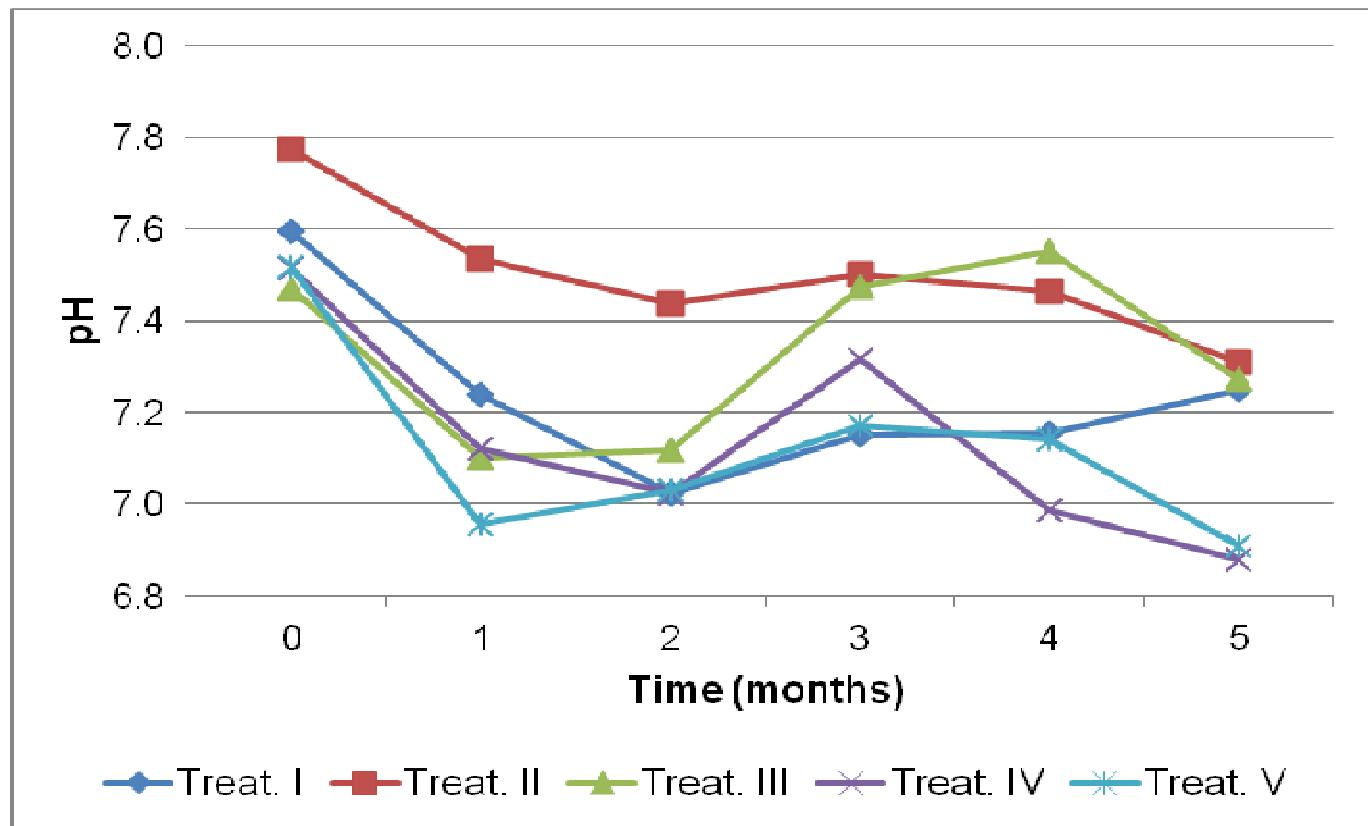


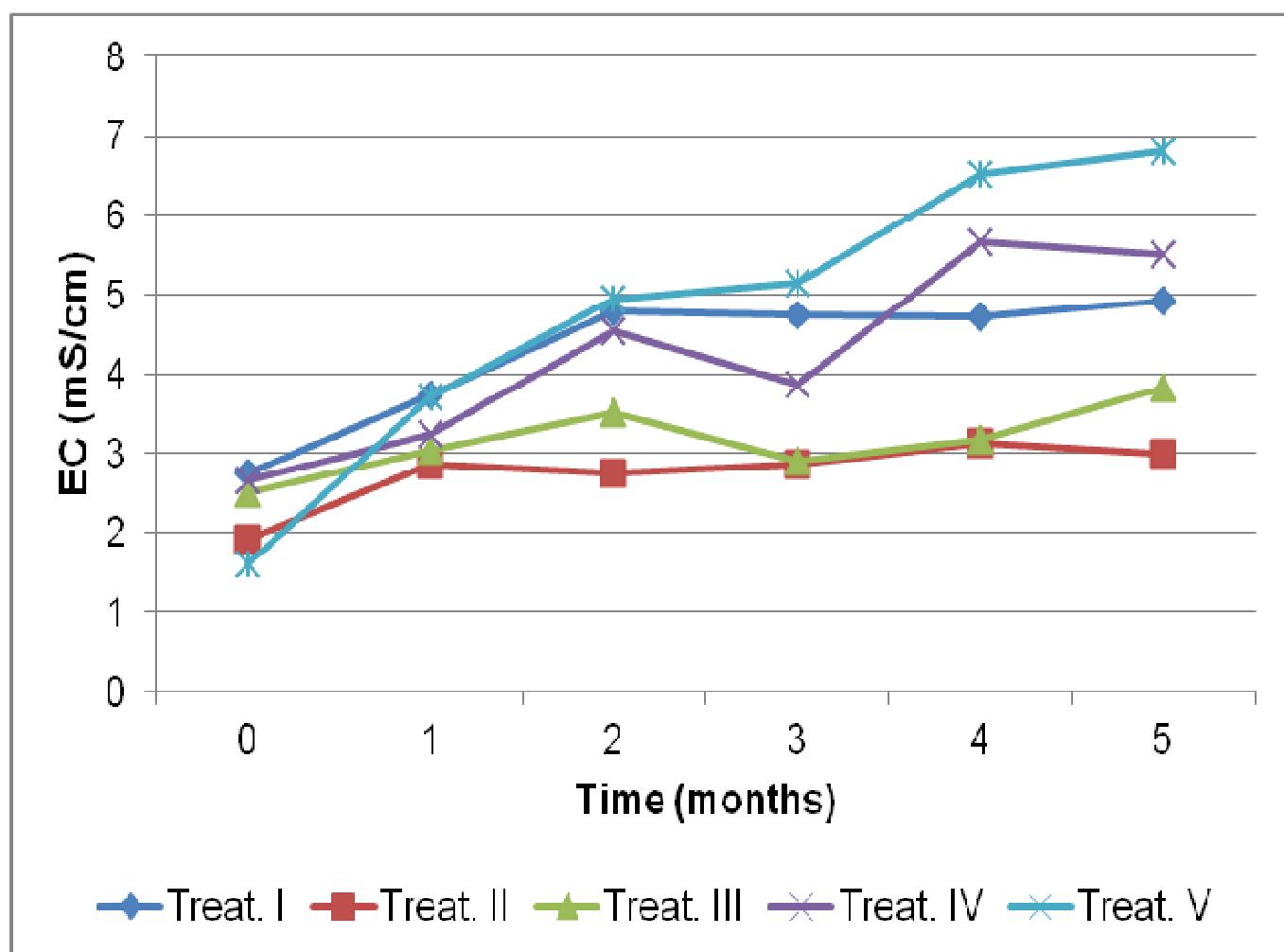
Figure 2: Change of pH values during vermicomposting



It is evident from Figure 2 that the pH decreased during the vermicomposting process. The pH value ranged from 6.9 to 7.3 at the end of the experiment. The lowest value was measured at the treatment IV and V with 75% and 100% of sewage sludge, respectively. The highest pH value was measured in treatment II, which contained garden biowaste only. Similarly, in the experiment with vermicomposting of agro-industrial waste, the pH values were in the range 8.2 – 8.9 at the beginning of the process. The values decreased on 7.0 – 7.6 at the end. It could be explained by formation of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$  and organic acids.<sup>10,11</sup> Decrease in pH can prevent the volatilization of nitrogen as  $\text{NH}_3$ .<sup>12</sup>

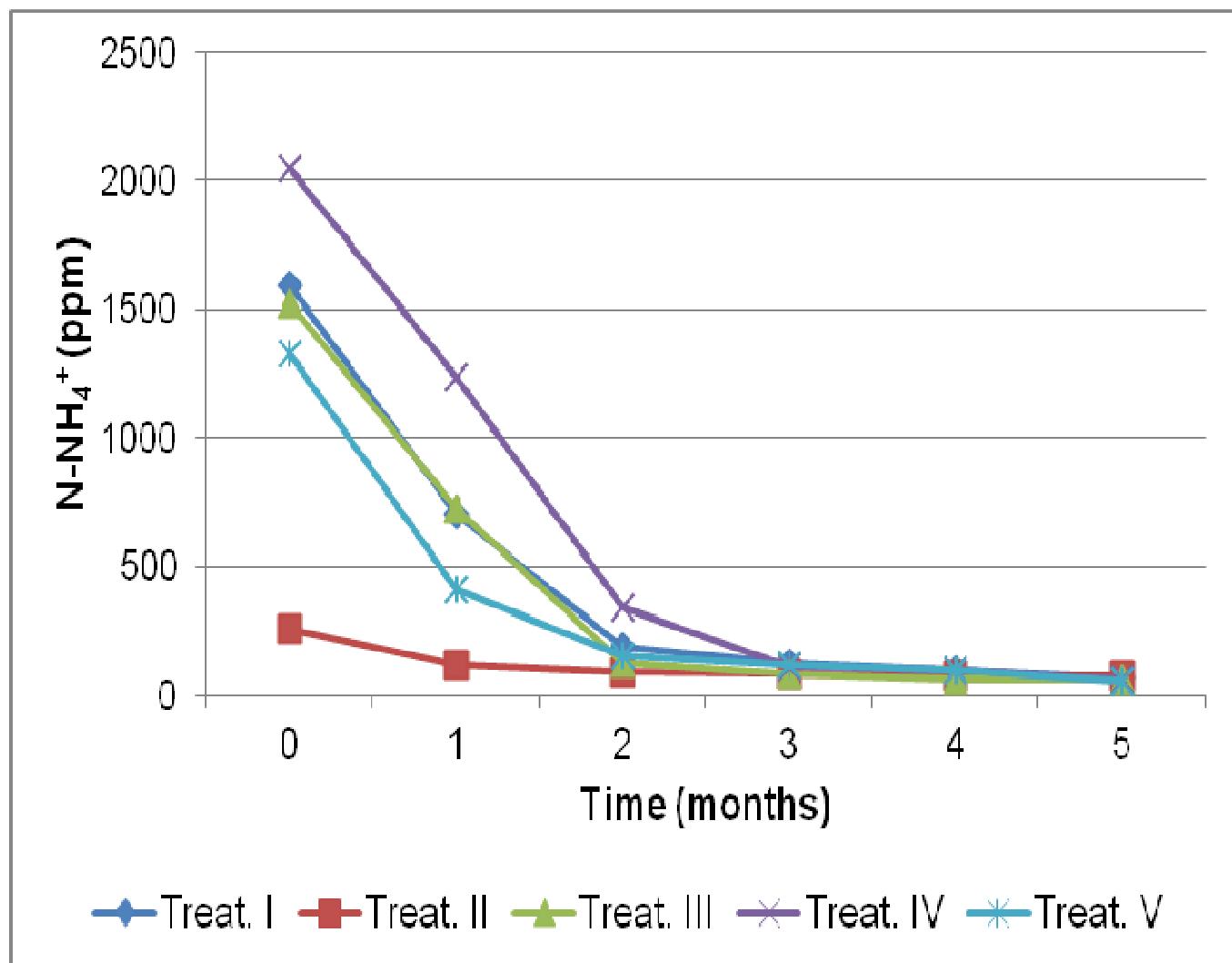
Earthworms are very sensitive to salt content (salinity or electrical conductivity (EC)) in the substrate and prefer the content to 0.5%.<sup>13</sup> Resistance of earthworms to salinity is also dependent on the pH value. Earthworms are tolerant to the values of about 15 mS/cm at pH 6 to 8.<sup>14</sup> Figure 3 illustrates an increase of EC during vermicomposting. It increased from 1.6 to 2.7 mS/cm to the range between 3.0 – 6.8 mS/cm. Similarly in another experiment with vermicomposting of precomposted primary sewage sludge, EC increased from the range 5.7 – 6.6 mS/cm to 6.7 – 8.5 mS/cm.<sup>15</sup> The increase could be explained by release of bounded elements during digestion in earthworms.<sup>16</sup> In our experiment, the leachate captured in stainless tray was returned to the vermicomposted material to achieve a closed loop. It could cause an increase of EC as well. Since the EC of the substrate is affected by organic matter content, this increase may be due to loss of volatile solids during vermicomposting. The lowest content of EC during vermicomposting was recorded at treatment II (garden biowaste only) with the highest content of volatile solids among treatments. Increased proportion of sewage sludge in mixture resulted in higher EC.

**Figure 3: Change of EC (mS/cm) during vermicomposting**



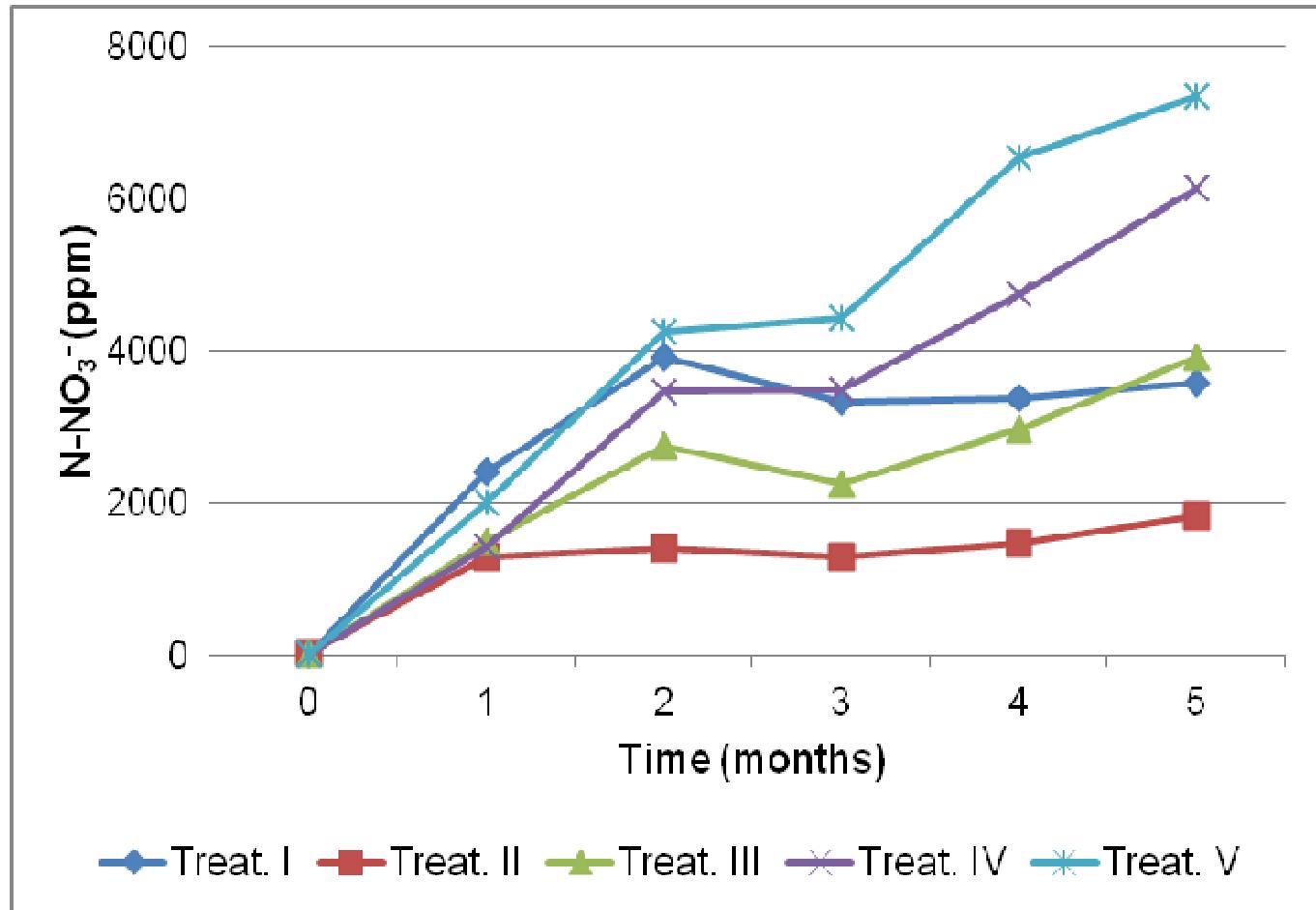
The contents of ammonium nitrogen ranged in the treatments with sewage sludge from 1300 to 2000 ppm at the start of vermicomposting, which was 5 to 8 times more than in the biowaste garden treatment (Figure 4). Such high levels of  $\text{N-NH}_4^+$  was the reason of death or abandonment of earthworms this material. In another experiment, which dealt with the influence of various factors on the activity and survival of earthworms in aqueous solution, it was found that at pH 7.0 and low concentrations of ammonium nitrogen (0 – 5  $\mu\text{mol/L}$ ) earthworms survived to 900 hours. At concentrations above 25  $\mu\text{mol/L}$  earthworms could survive a maximum of 100 hours.<sup>14</sup> In our experiment, the content of  $\text{N-NH}_4^+$  declined during the process. After 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup>, 3<sup>rd</sup>, 4<sup>th</sup> and 5<sup>th</sup> month, it dropped in the treatments with sludge to 46%, 12%, 6%, 5% and 3% respectively, compared to beginning of vermicomposting. The number of earthworms was inversely proportional to content of  $\text{N-NH}_4^+$ . The correlation coefficient R was following for treatment II, III, IV and V: -0.31, -0.67, -0.73 and -0.75, respectively. The found data showed that earthworms were able to survive in material with ammonium nitrogen content less than 200 ppm.

Figure 4: Course of  $\text{N-NH}_4^+$  (ppm) during vermicomposting



As shown in Figure 5, majority of ammonium nitrogen nitrified during vermicomposting. Content of  $\text{N-NO}_3^-$  increased in time and reached its maximum at the end of the process. It was mostly directly dependent on increased proportion of sewage sludge in mixture. Evidently, the addition of substrate after 2 months slightly decreased the content of this form of nitrogen in vermicomposted material.

Figure 5: Course of N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (ppm) during vermicomposting



## Conclusion

Joint vermicomposting of garden biowaste and sewage sludge is possible. Prerequisite for successful vermicomposting of sewage sludge and its mixtures with garden biowaste is to decrease the content of ammonium nitrogen below 200 ppm. The value could be achieved by longer pre-composting period or addition of biowaste with low content of N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. However, keeping of other conditions for successful vermicomposting is necessary.

## Acknowledgment

Financial support for these investigations was provided by NAZV project No. QI91C199 of the Ministry of Agriculture of the Czech Republic.

## References

1. Domínguez J., Edwards C.A., Subler S.: BioCycle 38, 57 (1997).
2. Sinha R.K., Agarwal S., Chauhan K., Valani D.: Agr. Sci. 1, 76 (2010).
3. Edwards C.A.: *Earthworm Ecology* (Edwards, C.A., ed.). St. Lucie Press, Boca Raton, USA, 1998.
4. Sindal R. K., Valani D., Chauhan K., Agarwal S.: (2010): J. Agri. Biotechnol. Sustain. Dev. 2, 113 (2010).
5. Nagar K.: *The Complete Technology Book On Vermiculture And Vermicompost*. National Institute Of Industrial Research, Delhi, India, 2007.

6. Hanc A., Novak P., Dvorak M., Habart J., Svehla P.: Waste Manage. 31, 1450 (2011).
7. Hanc A., Szakova J., Svehla P.: Bioresour.Technol, doi:10.1016/j.biortech.2011.11.053.
8. Gajalakshmi S., Abbasi S.A.: Ind. J.Biotechnol. 3, 486 (2004).
9. Domínguez J., Edwards C.A.: (2011): *Vermiculture Technology* (Edwards C.A., Arancon N., Sherman R., eds.), kap. 3. CRC Press, USA, 2011.
10. Suthar S.: Ecol. Engineering 36, 1028 (2010).
11. Albanell E., Plaixats J., Cabrero T.: Biol. Fertil. Soils 6, 266 (1988).
12. Hartensien R., Hartensien, F.: J. Environ. Qual. 10, 377 (1981).
13. Munroe, G.: *Manual of On-Farm Vermicomposting and Vermiculture*. Organic Agriculture Centre of Canada. Canada, 2007.
14. Nam P.N., Heck A., Clements J.: Overseas Vietnamese and Chemistry and Chemical Technology Conference. Paris. 7. – 9.11.2008.
15. Hait S., Tare, V.: Bioresour Technol. 102, 2812 (2011).
16. Garg P., Gupta A., Satya S.: Bioresour. Technol. 97, 391 (2006).

## Vermikompostování zahradního bioodpadu a čistírenského kalu

Aleš HANČ<sup>a</sup>, Petr PLÍVA<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, Praha, 165 21, [hanc@af.czu.cz](mailto:hanc@af.czu.cz)

<sup>b</sup>Výzkumný ústav zemědělské techniky, Drnovská 507, Praha, 161 00, [petr.pliva@vuzt.cz](mailto:petr.pliva@vuzt.cz)

### Souhrn

Společné vermicompostování zahradního bioodpadu a čistírenských kalů by mohlo najít uplatnění zejména v obcích, které provozují čistírny odpadních vod. Cílem této práce bylo zhodnotit vermicompostování těchto odpadů z hlediska teploty, pH, elektrické vodivosti a obsahů dvou forem minerálního dusíku v průběhu pěti měsíců tohoto procesu. Bylo zjištěno, že je vhodné zahradní bioodpad a jeho směsi s čistírenskými kaly předkompostovat, aby se dosáhlo snížení teploty materiálu pod 25 °C. Hodnoty pH se během vermicompostování snížily a pohybovaly se od 6,9 do 7,3 na konci experimentu. Elektrická vodivost se zvýšila z intervalu 1,6 až 2,7 mS/cm na 3,0 až 6,8 mS/cm. Obsah  $N-NO_3^-$  se také zvýšil a dosáhl svého maxima na konci procesu. Obsahy  $N-NO_3^-$  byly nepřímo úměrné obsahům  $N-NH_4^+$ . Právě vysoký obsah  $N-NH_4^+$  byl kritický pro vermicompostování čistírenských kalů a jeho směsí se zahradním bioodpadem. Obsah  $N-NH_4^+$  v surovinách by pro přežití a úspěšný rozvoj žížal neměl překročit 200 ppm. Této hodnoty může být dosaženo delší dobou předkompostování nebo přidáním bioodpadů s nízkým obsahem  $N-NH_4^+$ . Samozřejmě je nezbytné dodržet i další podmínky důležité pro úspěšné vermicompostování.

**Klíčová slova:** Vermicompostování, bioodpad, čistírenský kal, teplota, pH, měrná vodivost, dusík

# Use of Vermicomposting for Utilization of Waste from Wine Production

Andrea Juanola FREIXAS, Ivan LANDA

Department of Environmental Geosciences, Faculty of Environmental Sciences,  
Czech University of Life Sciences, Prague,  
Kamycka 1176, 165 21 Prague 6, Czech Republic

E-mail: [hlavova@fzp.czu.cz](mailto:hlavova@fzp.czu.cz)

## Summary

Experiments are focused on the evaluation of dynamics of composting and vermicomposting of wine production waste (pomace) in two pilot scales with precomposted material. Characteristics of the process of vermicomposting were monitored according to notice 341/2008 coll. for the quality of cultivation composts. The most significant is the increase in extractable substances from 340 mg/kg to 1400 mg/kg in vermicomposts and to 720 mg/kg in compost which confirms the efficiency of the process of vermicomposting. As well as an increase of content of non-polar organic compounds from 200 mg/kg to 390 mg/kg and 560 mg/kg relating to the different change of organic matter quality for both treatments was experienced. The low C:N ratio of used material 14:1 led to an unexpected increase to 16:1 in vermicompost and 20:1 in control. Hence, in praxis it is recommended to establish optimal conditions of the input substances for successful bioconversion such as optimization of C:N ratio to the level of 20 – 25:1.

**Keywords:** biological conversion, pomace, vermicomposting, composting, *Eisenia foetida*.

## Introduction

According to the Food and Agriculture Organization (FAO), the European production represents the 48% of the global wine production. Analogue figures transfer from production of winery waste (pomace from pressing process). This pressing part containing grains (20 – 30%) and peels (70 – 80%), has typically a pH 3 – 6. In some countries pomace is used for production of distillates (grappa), pomace wine, livestock food after post-processing or most traditionally is eliminated by ploughing into the agricultural soil [1]. Many authors recommend the biological transformation of the waste by aerobic fermentation with the goal to eliminate extra putrefying processes, stabilize the matter and increase organic value before the application into the soil [2, 3, 4, 5]. One of the fast techniques (i.e. faster than composting) and proven low cost methods for efficiently transform biodegradable waste is vermicomposting.

Vermicomposting is the process of transforming organic waste into a high quality fertilizer – vermicompost [2] using spectrum of earthworms such as *Eisenia foetida*, *Dendrobena veneta*, *Dendrobena rubida*, *Lumbricus terrestris* [1, 4]. About one-fourth of the organic matter is transformed into humus by vermicomposting. The application of the final product into the soil significantly improves its quality [6]. Vermicompost in comparison to compost has got a finer structure and therefore larger surface area which provides it with higher absorbability and retention of nutrients available for plant uptake [7]. It also has got a lower C:N (10:1 in vermicompost, 20 – 25 : 1 in compost), pH [8], contains stimulators and regulators of plant growth [9] and a higher content of humic acids and beneficial soil microbes [3].

Vermicomposting is used to transform several organic wastes, especially from agriculture (animal manure, green waste and tobacco waste), kitchen waste from households, municipal solid wastes but also in a mixture with various non-standard industry waste materials such as cotton waste, paper waste, sludge [10]. Vermicomposting can be realized indoor in boxes or outdoor according to the climatic conditions. The traditional technique is non-continuous vermicomposting bed with a weekly surface feeding of 2 – 3 cm of raw material. The continuous feeding method is based on harvesting from the bottom of the vermi-bioreactor and adding of the raw material onto the surface [11].

The objective of this study is to investigate the effect of vermicomposting technology by using earthworm *Eisenia foetida* to transform winery waste in the classical non-continuous vermicomposting system and to compare its dynamics with the traditional composting method by monitoring several characteristics as temperature, pH, NOC, EC, C:N and moisture in field experiment as well as in the laboratory conditions box experiment.

Such huge amount of biological waste could be converted into a valuable, nutrient enriched fertilizer and used for increasing of soil bonity and wine or other crop agricultural production.

## Experimental part

The experiment was conducted between June and August 2011 at the experimental field and laboratory of the Czech University of Life Sciences in Prague. The winery waste (pomace) was produced in Unetice, Prague from red and white grapes (origin South Moravia – Mikulov and Velke Pavlovice). The material was precomposted (to reach the thermal phase) and stored in two scales 5 x 2 x 0.5 m, one as a control (composting) and the other one with input of 200 kg of substrate with Californian hybrid earthworm *Eisenia foetida* (placed in the middle layer by using excavator).

Samples were taken on 11.6.2011 (input material), 5.7.2011, 30.7.2011 and 20.8.2011 (final product) in the middle part of scale at 10 cm of depth. Temperature was monitored weekly by thermometer Greisinger GTH 1170 and sensor GKF 125 (specialized in measuring temperature in composts) in a net 3 x 5 points every 10 cm deep.

Moisture was analysed in the external laboratory in Prague 8, according to the methodology for dry matter determination.

pH of the raw material was determined by the mixing of 1 part of substrate and 2.5 parts of distilled water stirring 10 minutes and measuring by the pH Benchtop Meter. Change in pH was also determined in external laboratory.

Chemical and physical indicators of compost and vermicompost samplings were compared through analyzes according to the characterization methodology of cultivating compost (notice 341/2008 coll.): NOC (non polar organic compounds) and EC (extracted compounds) were analysed by the method FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), and hydrocarbons C10 – C40 by the gas chromatography. The ratio C:N is calculated from the content of combustion compounds and total nitrogen.

## Results and discussion

Results in Table 1 summarizes the characteristics of quality of cultivating compost according the notice 341/2008 coll. from which it appears that the ratio C:N does not meet the limit value 20 for control process without worms (compost) while vermicompost is at the lower end. Other characteristics for both types meet the limit.

**Table 1: Results of monitoring of vermicompost and control (compost) characteristics**

Day	11.6.2011		5.7.2011		30.7.2011		20.8.2011	
	waste	vermi	control	vermi	control	vermi	control	
Moisture [%]	64	64	51	64	49	70	48	
Combustion compounds [%]	63	59	62	58	62	58	61	
Total nitrogen [%]	2.3	2.2	2.0	2.1	1.9	2.1	1.8	
C:N	14	14	16	14	19	16	20	
pH	7.8	8.3	8.2	8.5	8.3	8.5	8.4	
Non-degr. add. [%]	0.66	0.11	0.32	0.08	0.40	0.041	0.47	

For practical application the correction of imbalanced C:N ratio of composted substrates is necessary. Based on many published works<sup>[7, 11, 13]</sup> the optimal C:N ratio for the highest stability of the product is 20 – 25 : 1 (max.30 : 1). The low C:N ratio of the substrate used in our experiment for both treatments led to the increase of the C:N ratio during composting and vermicomposting processes thanks to stabilization of nitrogen-rich compounds. Our results confirm the importance of the pre-treatment of input materials, such as addition of carbon-rich compounds.

The decrease in the total nitrogen is also noticeable; in the case of compost the loss is almost double. The decline is however statistically insignificant since the error size reaches 30 %. The cause of the nitrogen decrease in both composts is probably its escape into the air in form of ammonium, during vermicomposting with less intensity.

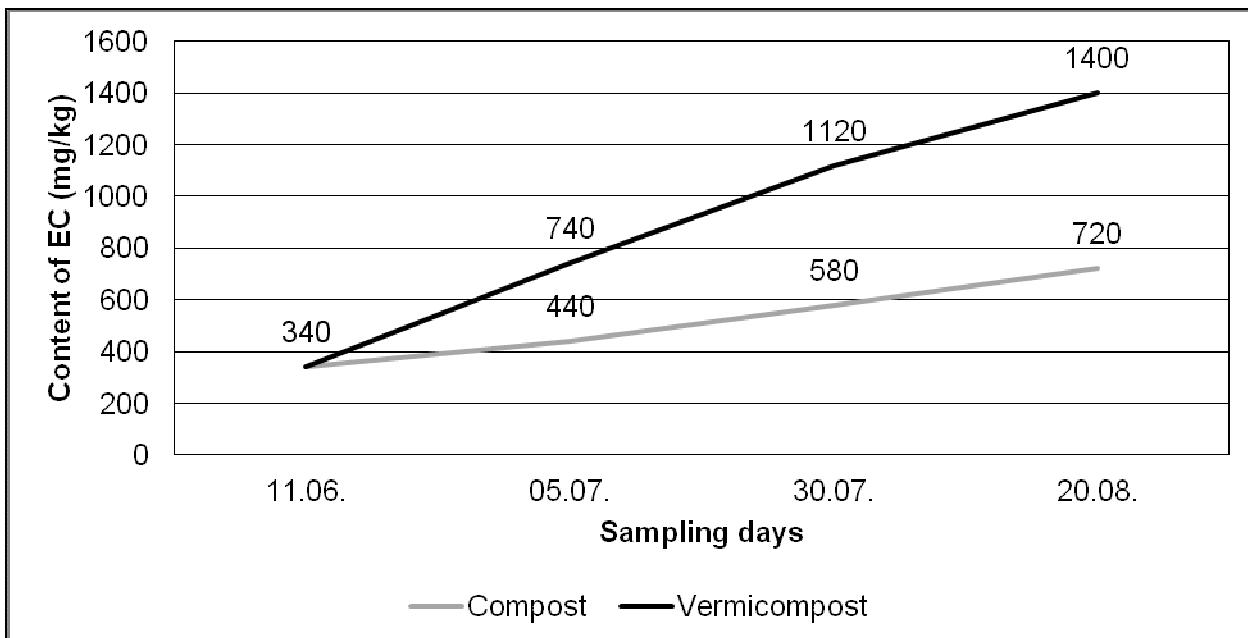
The results of moisture show that during both process the moisture of the vermicompost is higher to the control compost (values of even 70 % were achieved at later stages). The increase in moisture of wormcompost was also found during the orientation tests; consequently irrigation was eliminated.

During the composting the pH increase to alkaline values of 8.5, while in the case of vermicomposting the growth accelerated more in time. The increase of pH was already observed in many studies dealing with composting of winery waste. Many authors<sup>[8, 12]</sup> also recorded the increase to the values of 8. A shift of pH towards a neutral value<sup>[3]</sup> was also observed. Some authors state that the pH of input material should ideally remain from 5 to 9 otherwise devastation of worms<sup>[10]</sup> could appear.

Many of tested products of composting don't meet in praxis the requirement limits for undegradable residue. However, in our study, results for this compounds seem to be unbalanced (decrease followed by increase in the control samples and decrease in vermicompost). One of the causes in the first case may be the non-homogeneity of the sample. The decrease in vermicompost can be explained by the process of bioaccumulation of selected compounds during the process of vermicomposting.

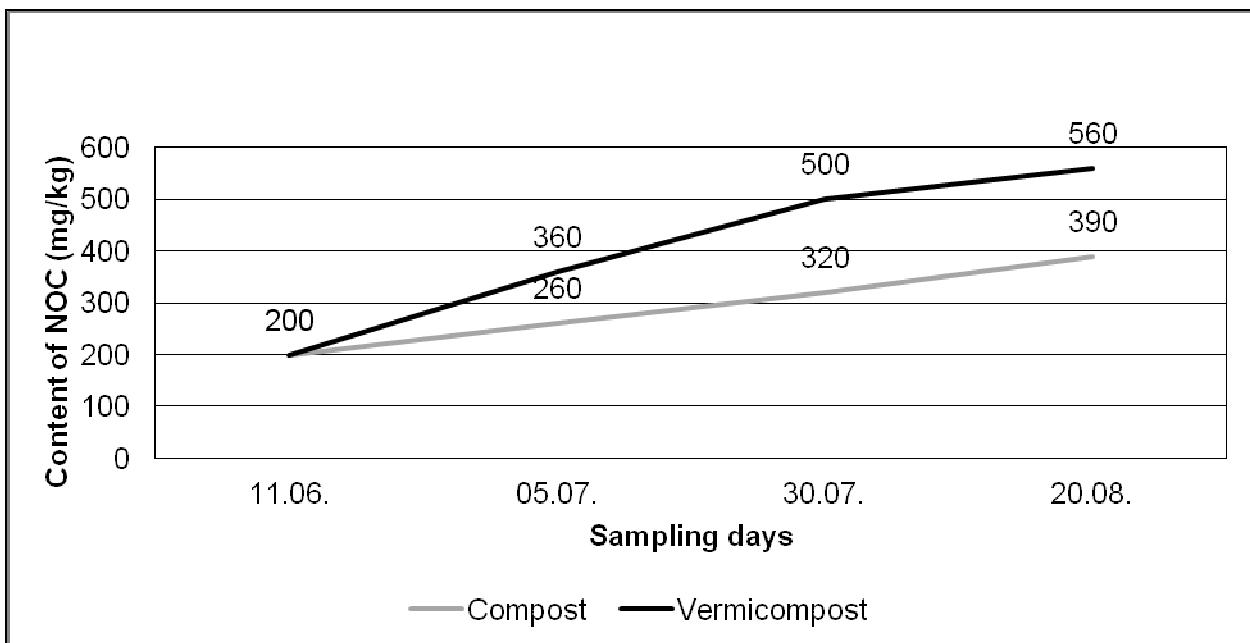
Based on results showed in the Figure 1 we can see that the process of vermicomposting and composting cause an increase of extracted compounds. In the control compost without worms there is more than twice higher amount of substances and in vermicompost even more – four times higher content. Increase of these compounds during the process confirms the decomposition of complex substances into simple substances, which after occur in the samples in higher amounts.

**Figure 1: Change in content of extracted compounds in compost and vermicompost**



The analysis of NOC seen in Figure 2 indicates that although during the process of composting without worms the content of these substances increased. In the vermicompost, the increase was significantly higher. This trend confirms the effect of changes in organic matter quality. The content of organic matter is significant for retention of non-polar organic chemicals as appeared in results of the analysis. Also hydrocarbons types C10 – C40 were determined. The value of input sample was 110 mg/kg. Since the minimum level of content which can be determined is the value of 100 mg/kg, we cannot exactly determine the quantity of samples which contained concentrations below the determination level. Disproportions between the observed NEL and C10 – C40 can be evidence the presence of substances heavier than C40.

**Figure 2: Change in content of non-polar compounds in compost and vermicompost**



The temperature distribution in piles is not included in detail in the article; that is because the material was pre-composted and after this treatment no significant changes or differences in time were seen between the two piles.

Although determined characteristics are not significantly different between compost and vermicompost, the most significant is the increase in extractable compounds; this confirms the efficiency of the vermicompost decomposition. Such successful degradation of materials is also evidenced by the increase of pH.

In further research it would be useful to determine the content of nutrients (potassium, phosphorus, calcium and magnesium) and to evaluate different input materials for the appropriate change in ratio C:N so as to adequately assess the suitability of the final product when fertilizing crops.

## Conclusion

Advantages of vermicompost are mainly associated to the process speed, which was indeed noticed through this research. According to the obtained results it can be stated that a combination of composting and vermicomposting is a good strategy for an efficient utilization of solid waste from wine production. Wine pomace should be recycled in the agricultural production and reused in order to achieve a sustainable agricultural management. On top of that, the costs for logistics and other utilization could be saved. The vermicomposting waste management could bring several benefits for many farmers, particularly when we realize that long-term management of the soil without organic fertilizers is

not a long-term sustainable and that does actually have a direct impact on the environment and the future economic performance. Since the majority of vineyard areas are located in Europe (60%) is possible to apply the vermicomposting treatment with winery waste from Czech Republic but also other surrounding regions.

## Acknowledgements

This research has been done within the project of the Czech university of Life Sciences, Faculty of environmental Sciences "Evaluation of dynamics of winery waste vermicomposting" No. 42400/1312/3115.

## References

- [1] Zemanek, P., Pliva, P., Burg, P.: Composting of waste from wine production (Kompostovani odpadu z vinohradnicke produkce). Research project MZe QF3148. Online: <http://www.vuzt.cz/doc/clanky/zivotniprostredi/0519kompvinohrady.pdf>, downloaded the 10<sup>th</sup> of November, 2011.
- [2] Fernandez-Gomez, J., Nogales, R., Heribert, I., Romero, E., Goberna, M.: Continuous-feeding vermicomposting as a recycling management method to revalue tomato-fruit wastes from greenhouse crops. *Waste Management* 30, 2461 (2010).
- [3] Bertran, E., Sort, X., Soliva, M., Trillas, I.: Composting of winery waste: sludges and grape stalks. *Biores Technol.* 95, 203 (2004).
- [4] Ferrer J., Paez, G., Marmol, Z., Rmones, E., Chandler, C., Marin, M., Ferrer, A.: Agronomic use of biotechnologically processed grape wastes. *Biores Technol* 76, 39 (2001).
- [5] Marhuenga-Egea, F.C., Martinez-Sabater, Jordà, J., Sanchez, A., Moral, R., Bustamente, M.A., Paredes, C., Perez-Murcia, M.D.: Valuation of the aerobic composting process of winery and distillery residues by thermal methods. *Thermoch Acta* 454, 135 (2007).
- [6] Butt, K.R.: Inoculation of earthworms into reclaimed soils: the UK experience. *J Land Degrad Dev* 10, 565 (1999).
- [7] Orozco, F.H., Cegarra, J., Trujillo, L. M. A. R.: Vermicomposting of coffee pulp using the earthworm Eisenia foetida: effects on C and N contents and the availability of nutrients. *Biol. Fertil. Soils* 22, 162 (1996).
- [8] Dominguez, J., Edwards, C., Subler, S.: A comparison of vermicomposting and composting. *BioCycle* 38, 57 (1997).
- [9] Tomati, U., Grappelli, A., Galli, E.: The hormone like effect of earthworm casts on plant growth. *Biol. Fertil. Soils* 5, 288 (1988).
- [10] Zajonc, I., Sidor., V: Use of wome wastesfor vermicompost preparation and their influence on growth and reproduction of the earthworm Eisenia foetida. *Polnophospodarstvo* 36, 742 (1990).
- [11] Vana, J.: Composting of biowaste (Kompostovani bioodpadu). Biom.cz. Online: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/kompostovani-bioodpadu>, downloaded the 20 th of August, 2011.
- [12] Bustamente, M.A., Paredes, C., Moral, R., Moreno-Caselles, J., Perez-Murcia, M.D., Pezer-Espinosa, A.: Co-composting of winery and distillery wastes with manure. *Chemosphere*.72, 551.
- [13] Pius, M.N., Thompson, S.A.: Effect of C-to-N ratio on vermicomposting of biosolids. *Bioresource Technology* 75, 7 (2000).

## **Využití vermicompostování pro utilizaci odpadu z výroby vína**

**Andrea Juanola FREIXAS, Ivan LANDA**

*Katedra geoenvironmentálních věd, Fakulta životního prostředí,*

*Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 1176, 165 21 Praha 6 – Suchdol,*

*E-mail: [hlavova@fzp.czu.cz](mailto:hlavova@fzp.czu.cz)*

### **Souhrn**

*Pokus byl zaměřen na zhodnocení dynamiky kompostování a vermicompostování odpadů z výroby vína (vinné matoliny) ve venkovních kompostovacích hromadách. Sledovanými charakteristikami byly především znaky jakosti rekultivačního kompostu podle vyhlášky č. 341/2008 Sb. Za nejvýznamnější ukazatele se dá považovat nárůst extrahovatelných látek z 340 mg/kg na 1400 mg/kg ve vermicompostu a na 720 mg/kg v kompostu, který potvrzuje efektivitu přidání vermikultur. Stejně tak i zvýšení obsahu nepolárně extrahovatelných látek z 200 mg/kg na 390 mg/kg a 560 mg/kg odkazuje na rozdílnou změnu v kvalitě organických složek pro oba procesy. Nízká vstupní hodnota C:N 14:1 vedla k neočekávanému vzestupu poměru C:N ve vermicompostu na 16:1, v kontrolním kompostu na 20:1. V praxi je z tohoto důvodu doporučeno stabilizovat optimální hodnoty pro používaný vstupní substrát, který by pro úspěšnou biokonverzi měl dosáhnout hodnot C:N 20 – 25:1.*

**Klíčová slova:** biologická konverze, matolina, vermicompostování, kompostování, *Eisenia foetida*

# Use of Alternative Binders Induced from the Treatment of Fluidized Fly-ashes in Cold-recycled Pavement Mixtures

Jan VALENTIN, Jan SUDA

Czech Technical University in Prague, Faculty of Civil Engineering, Department of Road Structures, Thákurova 7, 166 29 Prague 6

e-mail: [jan.valentin@fsv.cvut.cz](mailto:jan.valentin@fsv.cvut.cz), [jan.suda@fsv.cvut.cz](mailto:jan.suda@fsv.cvut.cz)

Miloš FALTUS

Technical University of Ostrava, Faculty of Mining and Geology,  
17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba

e-mail: [geologicus@seznam.cz](mailto:geologicus@seznam.cz)

## Summary

Presently the focus in road construction sector concentrates on technologies and techniques, which allow decreasing energy demand necessary for their production. At the same time attention is paid to decreasing construction costs related to new structures or pavement rehabilitation works. In the Czech Republic in this connection the development during last ten years was oriented in increased extend on cold in-place recycling techniques. Certain positive potential of this group of techniques is the possibility to use so called energetic by-products in a form of alternative binders or fillers (fine graded particles). These by-products, coming from coal combustion, have a relatively broad range of possible applications especially like alternative substitution of normally used hydraulic binders (cement, lime) in cold recycling mixes. Within the experimental activities of Faculty of Civil Engineering CTU in Prague commonly used cement was replaced by fly-ashes or inorganic loose binder obtained by mechanical activation of fluidized fly-ash. With respect to limited knowledge of behavior and properties of mixes if an alternative material is used, it is necessary to specify correctly newly designed mixes. For assessed mixes basic volumetric properties, as well as strength and deformation characteristics were determined. Within the evaluation of particular performance characteristics the influence of different aggregate grading on strength properties was assessed as well. From the expected use leaching tests were done for selected mixes as well as combined water and frost susceptibility tested. Some of so far gained results are presented in the paper

**Key words:** fly-ash, mechanically activated fly-ash, fluid coal combustion, mechanical activation, cold asphalt recycling techniques, indirect tensile strength, stiffness, water sensitivity.

## 1. Introduction

In the research done in road construction increased focus on environmental aspects and the protection of the environment is more and more visible. This is closely related to the necessity to limit consumption of natural non-renewable resources, to decrease amount of waste material disposed on land-fills and at the same time to identify suitable techniques which would help to reduce the energy demand during construction of transport networks. In case of waste there is a European wide target reach until 2020 for construction and demolition waste a level of their recyclability about 70 %. Similar criteria can be found or it would be wise to promote them also for other waste materials [1]. Simultaneously some other initiatives and programs originated within the EU during last few years (especially as part of the activities done by the European centre for advanced studies), which focused on defining and describing suitable end-of-waste criteria. Such criteria will have in economic terms an important impact on easier use of such materials in further production chains and for various applications. One of the areas gaining actually increased attention is represented by so called mineral waste materials. In this group also fly-ashes and solid reactive products based on calcium from desulphurized flue gasses can be included in. From this point of view the research activities based on

identification of new solutions with alternative fine grained mineral materials and performed by the Faculty of Civil Engineering CTU in Prague aim on reflecting these aspects.

Despite of R&D activities in the area of fly-ash utilization as an alternative binder or geopolymers especially for concrete, the possibilities to exploit bigger amounts of this material are limited. Various results can be found also in the research quite successfully realized presently also in the Czech Republic. The smaller applicable amounts of fly-ashes are determined by the mix composition and expected function of the fly-ash in mixes like concrete, usually having a role of a binder. Following the situation of fly-ash producers these trends cannot significantly solve the persisting problem of land-filling large amounts of this energetic by-product. So far gained results of ongoing research presented and discussed in this paper therefore aim on the possibility use fly-ash as an alternative binder in cold recycling mixes as well as on the possibility to substitute or supply part of the RAP material by fine-grained (filler) particles. Although it is realistically possible to use effectively only 10 – 15 % by mass of such material, this level represents a indispensable portion how to utilize especially more problematic fly-ashes from soft coal combustion and power production. In this area the Czech Republic shares front brackets in a worldwide comparison, especially in terms of per capita production.

Key energy source in the Czech Republic are still solid fuels, especially soft coal. In CZ about 69 % of coal exploitation (soft and lignite) is used for electricity production. Heat power plants produced in the year 2000 in the Czech Republic about 9.1 million tones of solid products (for comparison solid products from coal combustion reached in EU15 in the same period about 59 mil. tones). From this amount about 600 thsd. tones (comparing to 1,121 thsd. tones in EU15). The total amount of fly-ashes increased in 2011 up to 11 million tones of solid products coming from the yearly coal combustion [6, 7]. Some of these solid combustion residua can be considered as good-quality by-products which differ in grading, chemical and mineralogical composition, as well as in properties and potential applications.

In the Czech Republic several heat power plants and generation plants can be found which use fluidizing caldrons already for several years (approximately since 1996). These facilities have a combustion effectiveness of 85 to 88 %. In the fluidizing caldron milled fuel and additives are combusted in a circulating layer at temperatures about 850 °C. During the dissociating process the SO<sub>2</sub> released from the coal relate to CaSO<sub>4</sub> what has quite important environmental benefit. If it be to the contrary large amounts of SO<sub>2</sub> emissions would be released to the air causing significant pollution. Lower combustion temperature also reduces the generation of NO<sub>x</sub> emissions. Resulting product can be defined as a mix of ash from the original fuel, untreated desulphurizing agent (CaO with eventual residua of CaCO<sub>3</sub>), calcium sulphate (CaSO<sub>4</sub>) and products of reaction between ash matters and CaO, as well as non-burnt fuel. With respect to the combustion temperature which is in case of fluidizing processes lower than in case of granular combustion technique, the untreated CaO is presented in form of so called softly calcined lime (about 30 %). Fluidized fly-ashes contain relatively higher amount of SO<sub>3</sub> (7 – 18 %), which can cause in the binder formation of ettringite. For fluidized fly-ashes absence of hot melt is typical as well. In consequence of flue gas transport from the area of cooking hole it comes to separation of odd fractions of this mix; fine particles are transported by the burnt gas in form of entrainment and coarser particles stay in the combustion area of cooking hole. The entrainment (dusting) of solid substances is removed from the burnt gas by traditional techniques like cyclones or filtration units. Each fluidizing unit therefore is producing fly-ashes of two types – fly-ash from the area of cooking hole denoted as bottom ash and fly-ash gained from the entrainment called also cyclonic or filter fly-ash. Properties of both types are significantly different in physical characteristics (particle size and grading, specific surface, density, apparent density) as well as in chemical and mineralogical composition, even if both types originate from the same technological process of fluid combustion and desulphurization [2].

Fluidized fly-ash contains relatively high content of pozzolanic active components, which potentially allow use this material in civil engineering for several applications. For this reason it is possible to develop suitable approaches how to exploit this by-product for preparation of structural binders and increase the raw material basis. To get a highly effective modified binder it is necessary to apply physical (mechanical) activation of this material. Fluidized fly-ash with content of SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> larger than 50 % by mass is milled up to the maximum particle size 200 µm using a high-speed disintegrator equipped with a set of 6 rotors moving in opposite direction with radial velocity >160 m.s<sup>-1</sup>. Material milled by this process is on its own reactive and it is not necessary to use another additive for stimulating hydration processes. Newly originated loose inorganic binder based on activated fly-ash was patented in the

Czech Republic. Potential benefits of physical activation are savings in form of reduced energy demand necessary for production of traditional hydraulic binders.

## 2. Focus of the experimental research

Within the experimental activities done in the research of alternative cold recycling mixes several sets of mixes with variable content of fluidized fly-ash and activated fly-ash have been designed and tested. It was assumed, that fluidized and activated fly-ashes will have a role of a hydraulic binder substitute or filler agent. At the same time a set of laboratory tests has been defined to allow the impact assessment of these alternative binders/fillers on the mix behavior. The experimental cold recycling mixes have been prepared according to the principles defined in the specifications of Ministry of Transportation in the Czech Republic (TP208). For the mix design sorted reclaimed asphalt material (RAP) of grading 0/11 and 0/22 from mixing plant Běchovice of PSVS (Porr) company has been used. For this material grading analysis has been done before and after extraction to get exact information about the content of odd particle sizes and the bitumen content. In RAP 0/11 bitumen content of 7.3 % by mass has been found, in the coarser RAP 0/22 the content was lower, reaching 6.2 % by mass.

As bituminous binder a cationic bituminous emulsion of C60B7 class has been selected. It is a standard product used for cold recycling techniques in the Czech Republic. Similarly usual Portland slag cement CEM I/B- S32.5R has been used for most of the experimental mixes. For the experimental comparison and first verification of applicability of alternative activated binder (based on mechanical modification of fluidized fly-ash from generation and cogeneration plant in Pilsen) and fluidized fly-ashes from ČEZ power plant Ledvice (filter fly-ash) and Počerady (bottom fly-ash) have been selected and applied in the mix designs. The most interesting aspect about these fly-ashes is with respect to their chemistry high content of  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  (>70 %) and lower content of unbound CaO (<9 %). These findings lead from the beginning to the expectation of similar behavior like known for cement. From the very beginning the intention was not to compare all fluidized fly-ashes available in the Czech Republic.

**Table 1: Composition of experimental mixes**

Mix design	REC REF	REC P01	REC P02	REC P03	REC P04	REC P05	REC P06	REC P07	REC P08
Water	4.5%	4.5%	5.0 %	5.5%	5.5%	5.0%	5.0%	5.0%	5.5%
Cement CEM II/B – S32.5R	3.0%	-	-	1.0%	-	-	-	1.0%	1.0%
Bituminous emulsion C60B7	3.5%	3.5%	3.5 %	2.5%	3.5%	3.5%	3.5%	2.5%	2.5%
Fluidized fly-ash (Ledvice)	-	3.0%	7.5 %	10.0%	-	-	-	-	-
Fluidized bottom-ash (Počerady)	-	-	-	-	-	-	-	10.0%	15.0%
Activated fly-ash	-	-	-	-	3.0%	7.5%	10.0%	-	-
Reclaimed asphalt material 0/11	89.0%	89.0%	84.0 %	81.0%	88.0%	84.0%	81.5%	81.5%	76.5%

Composition of various mixes is shown in Table 1. Test specimens have been prepared by the modified procedure described in technical specifications TP208, [5]. For each mix at minimum 16 – 30 cylindrical specimens have been prepared and for each mix bulk densities of specimens, moisture of fresh produced mix, air voids content and permeability of the mix has been determined.

Subsequently standardized tests required by the technical standards and TP208 have been executed. In the technical requirements for cold recycling mixes with bituminous emulsion and cement it is prescribed to perform indirect tensile strength test (ITS) at the temperature of 15 °C after 7 days air curing and then after 14 days combined curing, i.e. 7 days air-curing and 7 days water curing. From these values the water sensitivity is afterwards calculated, which is used in the practice as one of the key quality criteria. In case of the done research broader range of assessment has been selected and besides described characteristics and parameters also ITS after 14 and 28 days air curing have been included. Results of strength characteristics on specimens with combined curing in water and on air have been subsequently compared to 7 and 14 days strength values for assessing the impact of water sensitivity according to TP208 and for determination of modified indicator ITSR\* which is normally set and evaluated in case of hot asphalt mixes. In case of this ratio the temperature conditioning 72 hours in water at 40 °C has not been done and specimens cured 7 days on air and 7 days in water have been just compared to specimens cured 14 days on air. Further evaluated characteristic was the stiffness modulus

gained from non-destructive indirect tensile stress test at 5, 15 and 27 °C after different curing periods. Specimens cured 14 and 28 days on air and 14 days of combined curing condition were tested.

To receive correct identification of selected materials used for newly designed experimental mixes basic chemical analyses of elements represented in these materials have been done. These analyses at the same time serve as a reference information base for assessment of leaching of hazardous substances in water leach of experimental mixes. Chemical analysis have been carried out in cooperation with the Geological Institute of the Academy of Sciences of the Czech Republic (AV ČR) for fundamental analysis of elements represented in the used materials and partly as a basis for future description of potential leaching effects. Particularly selected samples of waste granular material, by-products, and reclaimed materials the use of which is being considered or expected in pavement structures, or where such construction applications already exist, has been selected for the analyses done. The set of tested materials involves waste filler from aggregate production, fly ashes and reclaimed asphalt material.

In connection to the list of technical standards governing the leaching methods for various types of mineral materials different analytical procedures are used [8]. None of the methods governed by any standard concerned has been used; a modified procedure was preferred and applied based on analytical spectroscopy method. For this test procedure samples were analysed with IRIS Intrepid II XPS spectrometer (ICP-EOS) manufactured by Thermo Electron Corporation, using axial plasma view and cyclone type nebulizer. The standard operational conditions were used (plasma power 1150 W, nebulizer pressure 25.0 psi, auxiliary gas flux 1.0 ml/min, sample uptake 2.40 ml/min). For the analytical purposes wavelengths recommended by manufacturer for each element were used, as is published in the instrument manual as well. The calibration curves were constructed using four points (blank and multi-element standards in 1% supra-pure nitric acid) covering full range of the concentrations measured. Concentration of macroelements and microelements were calibrated and measured in separate experiments. Each sample was analysed three times. Quality control was ensured inserting QC sample into analytical run after each ten unknown sample.

For analytical purposes and as a basis for future leaching tests, the total elements contents in the solid samples were measured, after total decomposition of the solid samples in nitric acid/hydrofluoric acid/perchloric acid mixture. In this way the solid samples went into acidic solutions, in which elements concentrations were measured by ICP EOS. The concentrations of basic elements (macroelements) were estimated as well as the trace elements (microelements) by ICP EOS technique. ICP EOS stands for the spectroscopic analytical technique optical emission spectroscopy with inductively coupled plasma. Among others, the macroelements Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si and the microelements As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Mo, Ni, Sr, Ti, Zn were analysed.

For the future alternative leaching tests distilled water (pH value ~6.5) and aqueous solution of acetic acid (pH value ~ 4.5) will be used as leaching agents. Acetic acid was chosen to approximate the effect of leaching by acidic rain water. Similar testing procedure and environment can be found, e.g. in [9]. Analytical experiments were performed on samples of the materials pulverised and homogenised, fraction of grain size < 0.1 mm was used. Even if such testing sample preparation is not usual in the standardised leaching test methods for granular materials, the pulverisation has been decided for the total inorganic analysis. Sample weight 1 – 5 g and 100 ml of the leaching solution was used. Weighted samples were covered with the leaching solution and agitated on an overhead shaker for 2 h at room temperature. Leachates were then filtered over 0.45 µm filter and analysed. No leaching solution exchange was performed in the course of the test. Thus, the test can be characterised as a short-time procedure without dynamic character, i.e. without leaching solution exchange.

### 3. Assessment of volumetric and mechanical properties

For the determination of properties of cold recycling mixes initially standard tests according to TP208 have been done. As described already in the previous text bulk density, air void content and moisture of produced mix, see Table 3. The bulk density has been determined by the SSD method (procedure with saturated dry surface) [4] and according to dimensions (height and diameter). All results of SSD method were in average about 3 % higher than bulk densities gained by the second method. In case of air voids content interesting trend has been observed, when the void content relatively linearly increased with fly-ash content in the mix. This has been abated also in variants with different cement and/or bituminous

emulsion content. In case of activated fly-ash the situation was different, especially in case of lower content of this alternative binder in the mix and the voids content of the mix decreased and increased again with higher content of the material (see Table 2). Optimum moisture content has been determined by modified Proctor Standard test. For mixes with fluidized fly-ashes also permeability according to ČSN CEN ISO/TS 17892-11 has been determined. The values of filtration coefficient decreased with fly-ash content in the mix and the values were in interval of  $10^{-6} - 10^{-9}$  m/s at testing temperature of 10 °C.

**Table 2: Fundamental characteristic of assessed cold recycling mixes**

Characteristic	REC REF	REC P01	REC P02	REC P03	REC P04	REC P05	REC P06	REC P07	REC P08
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> ); dimension	2.121	2.124	2.065	2.064	2.033	2.078	2.083	1.987	1.936
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> ); SSD	2.189	2.159	2.098	2.097	2.088	2.118	2.127	2.032	1.981
Voids content (%-hm.)	10.0	10.2	12.6	12.3	8.5	9.8	10.0	16.0	17.8

From the results of strength characteristics, which are summarized in Table 3, it is possible for assessed mixes to induce that fluidized fly-ash content in the mix is increased the indirect tensile strength decreases. Opposite trend is occurred if activated fly-ash has been used. In this case the strength characteristics steeply increase with higher content of the binder in the mix. The largest strength increase has been reached during the first seven days of curing. This means that during this period the vastest quantity of hydration processes is in progress and the shrinkage of the mix can be mostly negative affected. The aspect of modified ITSR\* indicator and the ratio of indirect tensile strength decrease shows that ITSR\* leads to worse values. Based on this finding it would be suitable to complement the criterion of strength decrease parameter in the existing technical specifications TP 208 by a minimum value for indirect tensile strength after 14 days curing. If RAP material of 0/22 grading is used the indirect tensile strength values decreased in average about 18 % comparing to mixes with 0/11 RAP.

**Table 3: Indirect tensile strength results**

Mix	Indirect tensile strength [MPa]				ITSR*	Decrease of ITS	Frost susceptibility
	7 air	14 air	7 air + 7 water	28 air			
REC REF	0.45	0.84	0.56	0.91	0.68	1.24	0.91
REC P01	0.71	1.05	0.78	0.82	0.74	1.10	-
REC P02	0.51	0.58	0.43	0.82	0.74	0.84	0.88
REC P03	0.40	0.55	0.41	0.63	0.74	1.02	0.60
REC P04	0.66	0.63	0.54	0.65	0.86	0.82	-
REC P05	1.14	1.18	1.37	1.42	1.16	1.20	0.88
REC P06	1.23	1.19	0.97	1.63	0.82	0.79	0.81
REC P07	0.49	0.51	0.42	0.66	0.82	0.86	-
REC P08	0.41	0.49	0.40	0.55	0.82	0.98	-

The stiffness modules of cold recycling mixes assessed by the cyclic tensile stress method (IT-CY according to CSN EN 12697-26) are an important deformation characteristic. Stiffness is used together with the Poisson value for designing structural pavement layers in the Czech Republic. The stiffness modulus was determined on cylindrical specimens in the NAT (Nottingham Asphalt Tester) apparatus [3]. The respective performance of the testing has been done according to the setup described e.g. in [2]. From the received results it is visible, that increased filter fly-ash content the stiffness and ITMR ratio is significantly decreased. At the same time the thermal susceptibility is worsened as well. Opposite trend arose in cases where the alternative activated binder and bottom fly-ash have been used. In these cases experimental mixes show abrupt increase in stiffness values and the water and thermal susceptibility gains smaller values. Further if analyzing mix REC P03 the significant importance of cement can be demonstrated. This mix shows relatively high stiffness modulus values and a good ITMR ratio. At the same time mixes with sufficient cement content are less thermal susceptible (see Tab. 4 and Fig. 2).

Quite interesting are in general results of water susceptibility if this characteristic is assessed by comparing stiffness modules and setting the ITMR ratio comparing to modified indicator of indirect

tensile strength ratio (ITSR\*) and the indicator of indirect tensile strength decrease according to TP 208 specifications. Again like in the case of indirect tensile strength, also for stiffness modules there is an average decrease in values about 23 % if RAP grading 0/22 is used.

**Table 4: Stiffness modulus of assessed cold recycling mixes**

Mix	Stiffness modulus @ 15 °C (MPa), curing (days)			Ratio of stiffness modulus decrease (ITMR)	Thermal susceptibility (ts)	Frost susceptibility
	14 air	7 air + 7 water	28 air			
REC REF	4,200	3,100	4,700	0.74	2.30	0.86
REC P01	4,000	3,500	5,000	0.88	2.91	-
REC P02	1,500	1,200	2,200	0.80	5.86	1.01
REC P03	3,600	3,100	4,300	0.86	2.43	0.51
REC P04	3,200	4,000	3,600	1.25	2.36	-
REC P05	7,400	7,800	7,400	1.05	1.76	0.78
REC P06	5,700	7,400	8,400	1.29	1.85	0.75
REC P07	4,000	3,500	5,600	0.88	2.00	-
REC P08	5,400	4,200	5,900	0.78	1.59	-

Further for selected experimental mixes the resistance to frost and water has been analyzed. This is an important performance characteristic especially from the viewpoint of practical application of these mixes in regions like the Czech Republic where winter seasons should be considered as one factor as well. Selected mixes have undergone several frost-thaw cycles according to the procedure described in specifications TP 112. The main determined parameter was the coefficient of decrease for stiffness modulus and indirect tensile strength. Limiting value for the decrease was set within the experimental testing at the level of 0.7. From the gained results (see Tables 3 and 4) it is visible, that with increased content of fluidized fly-ash and activated fly-ash the mix stability decreases. Nevertheless mixes with different content of alternative activated binder are in all cases satisfactory and fulfilling the set minimum value. In case of mixes with fly-ash different situation can be seen. The trend of decreased stability is relatively significant and this can limit use of these mixes in base pavement courses.

#### 4. Chemical analyses of macro- and micro-elements

In the cases of the waste filler from the Svrčovice quarry and the reclaimed asphalt material from the Běchovice mixing plant dump, two separate samples were taken from different places of the stock piles during 2008. For fly-ashes a small sample has been selected from a laboratory bulk of more than 60 kg used for mixes designs and further testing. For the alternative activated binder a sample of about 20 kg has been milled. It is also necessary to state that it was impossible to carry out a general analysis of macro-elements for the crumb rubber sample due to the nature of the material. Subsequently, the leaching tests were limited to one of the three waste filler representatives obtained.

The results of performed measurements are summarized in the tables presented below. The concentrations of particular elements are normalized by the unit mg/g per sample. Due to this normalization easy and well understandable comparison of odd macro- and microelements is possible. It is possible to transform the normalized amounts into relative expression showing that besides the analyzed elements the material usually contains also some other.

**Table 5: Total sample analysis – macro-elements**

Element	Al	As	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si
Sample	Total content (mg) of element per 1 g of sample										
Crumb rubber <1 mm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Waste filler Těškov	19.88	0.07	51.76	41.43	4.26	10.47	0.73	7.91	0.54	2.22	59.50
Sorted RAP material 0/11	55.01	0.10	56.06	31.02	17.61	12.6	0.66	21.84	0.35	2.82	72.47
Sorted RAP material 0/11	3.24	<	4.88	7.17	1.61	1.36	0.01	2.56	<	0.33	0.30
Activated fly-ash	105.95	-	166.36	40.39	1.55	9.88	0.96	8.20	1.58	32.29	0.51
Fly ash Ledvice (fluidized)	104.35	-	200.87	25.22	0.98	9.24	0.32	4.7	0.54	41.74	1.11
Fly ash Hodonín (fluidized)	108.33	-	141.67	36.11	1.80	9.44	0.43	5.11	0.54	29.64	0.35

"<" stays for below the detection limit, generally < 0.020 ppm.

**Table 6: Total sample analysis – micro-elements**

Element	B	Ba	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mo	Ni	Sr	Ti	Zn
Sample	Total content (mg) of element per 1 g of sample												
Crumb rubber <1 mm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Waste filler Těškov	2.32	0.03	<	0.007	0.05	0.27	0.08	0.01	<	0.17	0.05	5.55	0.07
Brown coal multi-dust								0.06	0.001	0.02	0.05	5.50	0.04
Sorted RAP 0/11	1.89	0.30	0.0004	0.006	<	0.03	0.02	0.03	0.002	0.05	0.11	1.73	0.06
Sorted RAP 0/11	0.84	1.3	0.0009	0.001	0.0008	0.002	<	0.04	0.0005	0.008	0.02	0.20	0.02
Activated fyl-ash	-	0.41	0	0.01	0.07	0.11	0.19	0.24	0.008	0.05	0.54	18.4	0.10
Fly ash Ledvice (fluidized)	-	0.28	0	0.01	0.03	0.12	0.05	0.11	0.01	0.08	0.30	7.50	0.05
Fly ash Hodonín (fluidized)	-	0.31	0	0.01	0.02	0.13	0.13	0.12	0.01	0.07	0.29	5.42	0.30

For the macro-elements aluminium, calcium and partly silicon seems to have the highest concentration. The elements are represented in form of chemical compounds in crystalline or amorphous phases. Aluminium represented in activated fly-ash and both fly-ash samples is a puzzle because the source material burnt was soft coal and lime-stone used as catalyst. Only in case of Hodonín sample the energy producer is trying to modify the burn process by including municipal waste. The content of calcium can be easily explained by the burning process as already stated previously. This explanation might be used for sulphur as well. Silicon is represented in one of the RAP materials and in waste filler from Těškov quarry. This can be explained by the source mineral materials.

From the micro-elements analysis following conclusions can be made:

- Increased content of hazardous/toxic micro-elements (observed) was found in total sample analyses as part of analyzed material:
  - both fly-ashes – cadmium,
  - reclaimed asphalt material 0/11 – barium,
  - waste filler Těškov, waste filler Markovice, activated fly-ash (only Co) – nickel, cobalt.
- In this context, it should be emphasized that in the case of beryllium (Be), cadmium (Cd) the elements in question are highly poisonous and toxic and are distributed mainly in dust. Highly effective allergens can be mentioned with respect to nickel (Ni) and cobalt (Co); last but not least, barium (Ba) is a well known and generally classified toxic heavy metal.
- Significantly different content of titanium in activated fly-ash cannot be explained easily there might be an important amorphous compound rich on this element. The reason for that might probably be in the source material of soft coal.
- In terms of total analysis reclaimed asphalt material can be described as a material rich on arsenic. During the respective leaching test of RAP samples it was however found, that arsenic is released rather from brown coal multi-dust sample. In this connection it is necessary to emphasize, that in term of total extracted content of particular elements an important role will play the type of bond between such element and the analyzed material.
- Beside the elements shown in table 2, for activated fly-ash and both fluidized fly-ash samples also Zirconium has been detected in amount of 0.08 – 0.34 mg/g.

## Conclusions

Presented findings should be apprehended as preliminary. The general motivation of started experimental research was to prove possibilities for substituting traditional hydraulic binders by alternatives. For this reason not all available sources of fluidized fly-ash have been applied and tested. At the same time it was not the aspiration to assess long term behavior, even if for cold recycled bituminous mixes only values after 7, 14 and 28 days are normally evaluated. During the next stage of testing long-term behavior will be monitored including suitable trial sections. Another doubt can arise with regard to volumetric swelling which is typical for fly-ashes. This can represent a potential risk, nevertheless one should be aware of the difference between use of fly-ashes in base or roadbed structures and cold recycling mixes where it is assumed to use up to 10 % by mass of the total mixture.

Gained results so far have shown, that there is a potential to utilize energetic by-products in form of alternative binders. Nevertheless it cannot be expected, that bigger effect will be reached if coarse grained RAP material will be used. From the above discussed findings and results following statements can be made. If the amount of alternative activated binder is increased all assessed characteristics improved significantly. In this connection it is possible to argue, that mechanical modification of fluidized fly-ash allows completely substitute the hydraulic binder used in cold recycling mixes. This is the main difference to the application of non-modified fly-ash used as a by-product without any treatments. In this second case it is possible to use such material for partial binder substitution or as a substitute of fine-graded particles often missed in sufficient amount in the RAP. As a suitable content of activated fly-ash in the cold recycling mix it can be recommended to use not more than 10 % by mass with respect to outstanding increase of hydration heat during the first seven days of curing. This could eventually affect the shrinkage processes in the mix if higher contents are used. With respect to further potential utilization of new cold recycling mixes in different structural pavement layers it is necessary further to monitor and to describe correctly performance-based parameters of such mixes as well as environmental aspects like leaching and other types of pollution.

## Acknowledgement

*This paper has been supported by the research project SGS12/039/OHK1/1T/11 granted by the Czech Technical University in Prague.*

## References

1. Piau, J.-M., et al.: SAMARIS – Sustainable and Advanced MAterials for Road InfraStructure, Final Report, LCPC and FEHRL, 2006.
2. Suda, J.: Využití fluidních popílků ve směsích recyklace za studena. Diplomová práce. ČVUT v Praze. 2010.
3. ČSN EN 12697-26 Asfaltové směsi – Zkušební metody pro asfaltové směsi za horka – Část 26: Tuhost. Praha: Český normalizační institut, 2006. 40 s
4. ČSN EN 12697-6 Asfaltové směsi – Zkušební metody pro asfaltové směsi za horka – Část 6: Stanovení objemové hmotnosti zkušebního tělesa vážením ve vodě (hydrostatická metoda). Praha, Český normalizační institut, 2007. 16 s
5. Ministerstvo dopravy ČR: TP 208 Recyklace konstrukčních vrstev netuhých vozovek za studena, Technické podmínky, Praha, 2009
6. Stehlík, D., Valentín, J. et al.: Systém hospodaření s druhotnými materiály do pozemních komunikací pro ČR, průběžná zpráva projektu VaV CG712-043-910, Brno, 2008.
7. Dhir, R. K., Dyer, T. D., Halliday, J. E.: Sustainable concrete construction: Utilization of CCPs in Europe. 1. vyd. UK, London: Thomas Thelford Ltd., 2002. ISBN 0 7277 3177 7.
8. Valentín, J., Rohovec, J.: Alternative Leaching Test for Selected Secondary Materials Used in Road Construction. In: ENVIROAD [CD-ROM]. Warszawa: Road and Bridge Research Institute, 2009, p. 1 – 11. ISBN 83-89252-02-3.
9. Townsend, T.G.: Leaching characteristics of asphalt road waste. Final report No. 98-2, State University System of Florida, Florida center for solid and hazardous waste management, Gainesville, Florida, 1999.

# Uplatnění alternativních pojiv pocházejících z úpravy fluidních popílků ve směsích recyklace za studena určených pro vozovky pozemních komunikací

**Ing. Jan VALENTIN, Ph.D., Ing. Jan SUDA**

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Katedra silničních staveb, Thákurova 7, 166 29 Prague 6

e-mail: [jan.valentin@fsv.cvut.cz](mailto:jan.valentin@fsv.cvut.cz), [jan.suda@fsv.cvut.cz](mailto:jan.suda@fsv.cvut.cz)

**Mgr. Miloš FALTUS**

Technická univerzita v Ostravě, Hornicko-geologická fakulta, 17.listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba

e-mail: [geologicus@seznam.cz](mailto:geologicus@seznam.cz)

## Shrnutí

V současnosti se v silničním stavitelství klade důraz na technologie, které umožňují snižovat energetickou náročnost výroby. Zároveň se pozornost věnuje snižování nákladů výstavby a rekonstrukcí vozovek pozemních komunikací. V České republice je v této souvislosti v posledních 10-ti letech věnována zvýšená pozornost technologii recyklace za studena na místě. Jedním z dosažitelných pozitivních potenciálů této technologie je možnost využití vedlejších energetických produktů jako alternativního pojiva či plniva (fileru). Tyto vedlejší produkty, pocházející ze spalování uhlí, mají poměrně široký rozsah možných aplikací, především jako alternativní nahrazení běžně používaných hydraulických pojiv (cement, vápenný hydrát) ve směsích recyklace za studena. V rámci experimentální činnosti na Stavební fakultě ČVUT v Praze byl ve směsích recyklace za studena standardně používaný cement nahrazen anorganickým sypkým pojivem, získaným mechanickou aktivací fluidních popílků. Vzhledem k omezené znalosti chování a vlastností směsí s alternativními pojivy je nutné takto nově vzniklé směsi správně charakterizovat. U posuzovaných směsí byly stanoveny základní volumetrické vlastnosti, mechanické a deformační charakteristiky. V rámci ověření dílčích funkčních vlastností byl také sledován vliv rozdílné zrnitosti kameniva na mechanické vlastnosti. S ohledem k očekávanému využití byly provedeny vyluhovací zkoušky u vybraných směsí. Současně byly provedeny cyklické zkoušky zmrazování a rozmrazování. Některé z doposud získaných výsledků jsou uvedeny v článku.

**Klíčová slova:** popílek, mechanicky aktivovaný popílek, fluidní spalování uhlí, mechanická aktivace, technologie recyklace za studena, pevnost v příčném tahu, tuhost, vodní citlivost

# **Methods of Sulphates and Heavy Metals Removal from Acid Mine Drainage (AMD)**

*Tomislav ŠPALDON, Jozef HANČULÁK, Ol'ga ŠESTINOVÁ,  
Lenka FINDORÁKOVÁ, Tomáš KURBEL*

*Institute of Geotechnics Slovak Academy of Science,  
Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovak Republic  
e-mail: [spaldon@saske.sk](mailto:spaldon@saske.sk)*

## **Abstract**

*Heavy industry and specially an impact of mining, despite of the fact that it is on the downgrade now, significantly facilitates the deterioration of surface waters quality. Besides the technological water from the operating plants, there is a huge amount of secondarily polluted mining waters due to the rainfall. The rainfall water in the underground areas in old mining works gradually chemically and biologically-chemically reacts with the surrounding rock environment and brings amount of harmful substances to the surface and in such way it pollutes the surface water. The pollutants include mainly heavy metals, sulphates, chlorides, phosphates and other substances. From the viewpoint of surface waters quality the area in the vicinity of the Smolník municipality is known as the one of the worst in Slovakia for a long time. So, the Smolník brook is ranked in the worst – the fifth degree of quality as a highly polluted brook.*

**Keywords:** waste water, sorption, precipitation, desulphation, AMD

## **Introduction**

Acid Mine Drainage (AMD) is produced when sulphide-bearing material is exposed to oxygen and water. The production of AMD usually occurs in iron sulphide-aggregated rocks. Although this process occurs naturally, mining can promote AMD generation simply through increasing the quantity of sulphides exposed. Naturally occurring bacteria can accelerate AMD production by assisting in the decomposition sulphide minerals<sup>1</sup>. AMD are characterized by low pH and high concentrations of heavy metals and other toxic elements and can contaminate surface and groundwater as well as soils.

The conventional processes for the treatment of AMD involve neutralisation by the addition of alkaline chemicals such as limestone, lime, sodium hydroxide, sodium carbonate and magnesia. An addition of this chemicals to AMD results in pH increasing and leads to the precipitation of metals.

The qualitative parameters of the running mining water from the Smolník were monitored periodically. The values often move significantly. They depend on the amount of rainfall, rainfall intensity, period of being held in the mining areas, place (depth), etc. A large number of floods and mainly fires in the mine caused huge increasing of Fe, Mn and Cu contents in the mining water. The mining fire by spontaneous combustion of pyrite in 1896 – 97 caused the enhancement of the Cu concentration up to 150 g.l<sup>-1</sup>, in 1910 the Cu concentration increased even to 180 g.l<sup>-1</sup> due to the fire. In 1923 57.6 tonnes of copper flew into the recipient<sup>2</sup>.

Table 1 evidently shows the gradual increase, culmination and finally the decrease of values of almost all indicators. Those changes were caused due to mine inundation and its finalization. After almost four-year exposition of mining waters in the rock environment a strong mineralization occurred and concentration of all components exceeded all permissible concentrations (they are exceeded today as well). The values being monitored after 2004 are not presented, because of no significant changes were recorded.

**Table 1: Trend of mine water quality from Smolník in period from 1986 to 2004<sup>3</sup>**

YEAR	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg.l <sup>-1</sup> ]	Fe [mg.l <sup>-1</sup> ]	Cu [mg.l <sup>-1</sup> ]	Mn [mg.l <sup>-1</sup> ]
1986	6004	72	37	43
1987	4634	51	39	66
1991	1155	7	11	12
1992	1233	20	11	13
1993	1481	61	5.3	13
1994 <sup>1</sup>	1350	58	7.2	11
1994 <sup>2</sup>	4000	155	12	11
1994 <sup>3</sup>	9512	915	51	105
1995	5825	772	7.4	136
1997	4133	421	3.9	37
2000	4170	137	4.3	41
2001	3461	556	2.8	38
2002	2296	620	1.7	38
2003	2680	501	1.5	33
2004	2723	425	1.5	28

<sup>1</sup> period before ending of mine inundation

<sup>2</sup> ending of mine inundation

<sup>3</sup> period after mine inundation

## Materials and methods

Model solutions with the concentrations of metal ions similar to the mine water from the Smolník brook and acid mine drainages samples from the Pech pit were prepared for the experiments in order to examine the removal of sulphates and heavy metals from water.

The concentration of sulphate ions in the tested water samples was of 2984 mg.l<sup>-1</sup> and pH value was of 3.3. The values were obtained by a HACH spectrophotometer, type DR 2000 and a digital pH-meter WTW 330i.

### Precipitation of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions at only Ca(OH)<sub>2</sub> presence without Al<sup>3+</sup> ions

Methodological procedure of precipitation was realized by following steps:

1. Ca(OH)<sub>2</sub> – 15 minutes of mixing at 200 rpm,
2. suspension filtering,
3. determination of the content of sulphates and the pH value.

### Precipitation of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions at presence of Ca(OH)<sub>2</sub> and sodium aluminate (ALR-F)

Methodological procedure of precipitation:

1. Ca(OH)<sub>2</sub> – 15 minutes of mixing at 200 rpm,
2. ALR-F – 30 minutes of mixing at 200 rpm,
3. suspension filtering,
4. determination of the content of sulphates and the pH value.

### Precipitation of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions at presence of Ca(OH)<sub>2</sub> and barium carbonate (BaCO<sub>3</sub>)

Methodological procedure of precipitation:

1. Ca(OH)<sub>2</sub> – 15 minutes of mixing at 200 rpm,
2. BaCO<sub>3</sub> – 30 minutes of mixing at 200 rpm,
3. suspension filtering,
4. determination of the content of sulphates and the pH value.

## Results and discussion

### Precipitation of $\text{SO}_4^{2-}$ ions at only $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presence without $\text{Al}^{3+}$ ions

Table 2 shows the results of desulphation using only  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  without Al ions. Adding of lime only has no significant influence on the reduction of sulphates content. Out of the original approximate amount of 2984 g only 600 g were precipitated and that constitutes the efficiency of only about 20 percent.

**Table 2: Results of mine water desulphation from Pech pit by  $\text{Ca}(\text{OH})_2$**

Sample No.:	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g.l <sup>-1</sup> ]	pH	$\text{SO}_4^{2-}$ [mg.l <sup>-1</sup> ]	Sulphates removal [%]
1	6	12.6	2400	19.6
2	8	12.6	2362	20.8
3	10	12.6	2385	20.1
Incom. sample	0	3.3	2984	-

### Precipitation of $\text{SO}_4^{2-}$ ions at presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and sodium aluminate (ALR-F)

The required pH value is 12.4 and more. Table 3 shows that the sufficient amount of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  is 5 – 6 g.l<sup>-1</sup>. Higher amounts do not influence the pH values. Optimum dosing of ALR-F is 3.6 g.l<sup>-1</sup>. The sulphates removal was excellent, i.e. 99.98 %.

**Table 3: Results of mine water desulphation from the Pech pit at optimal reagents dosing<sup>4</sup>**

Sample No.:	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ [g.l <sup>-1</sup> ]	ALR-F [ml.l <sup>-1</sup> ]	pH	$\text{SO}_4^{2-}$ [mg.l <sup>-1</sup> ]	Sulphates removal [%]
1	5.2	3.2	12.6	118	96.03
2	5.2	3.4	12.6	200	93.31
3	5.2	3.6	12.6	50	98.32
4	5.2	3.8	12.6	45	98.48
5	5.4	3.2	12.6	64	97.84
6	5.4	3.4	12.6	123	95.87
7	5.4	3.6	12.6	65	97.82
8	5.4	3.8	12.6	50	98.33
9	5.6	3.2	12.6	114	96.17
10	5.6	3.4	12.6	43	98.56
11	5.6	3.6	12.6	0.5	99.98
12	5.6	3.8	12.6	1.0	99.97

### Precipitation of $\text{SO}_4^{2-}$ ions at presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and barium carbonate ( $\text{BaCO}_3$ )

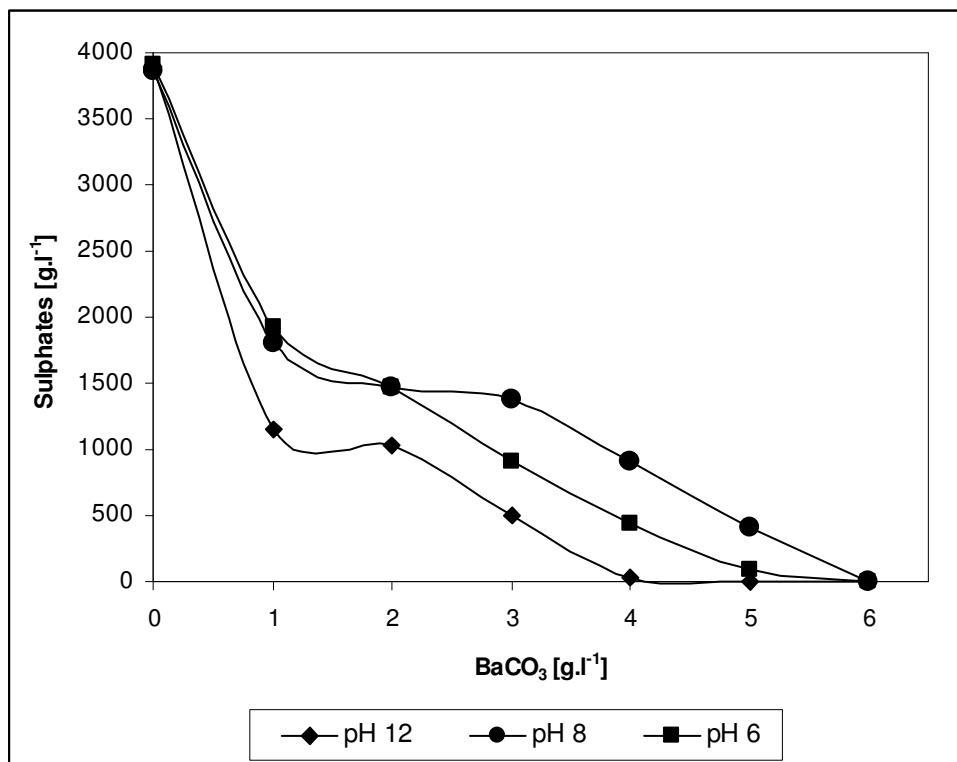
This form of precipitation was tested on prepared model solutions with similar chemical composition as mine water from the Smolník brook. Basic solution contained 3900 mg l<sup>-1</sup> sulphates, 390 mg l<sup>-1</sup> Fe, 130 mg l<sup>-1</sup> Cu, 500 mg l<sup>-1</sup> As and 1500 mg l<sup>-1</sup> Sb. The pH of the solution was of 1.2.

Barium and calcium ions have been used for sulphates removal process<sup>5</sup>.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  was used in order to increase pH to higher values when precipitation of all metals from the solution performs. After 30 min. mixing pH value of 12 was obtained and solution changed to dark green sludge and after filtration the solution was colourless again. Consequently,  $\text{BaCO}_3$  was gradually added in doses from 0.5 to 6 g.l<sup>-1</sup> to tested solution. Then it was mixing for 30 min. and filtrating. After tests at pH 12 the samples were subjected to precipitation at pH 8 and pH 6, respectively. All results are introduced in Table 4 and illustrated in Figure 1.

**Table 4: Results of sulphates removing by  $\text{BaCO}_3$**

	pH = 12	pH = 8	pH = 6
$\text{BaCO}_3$ [g.l <sup>-1</sup> ]	Sulphates [g.l <sup>-1</sup> ]	Sulphates [g.l <sup>-1</sup> ]	Sulphates [g.l <sup>-1</sup> ]
0	3988	3865	3905
1.0	-	1802	1918
1.5	1146	-	-
2.0	1037	1481	1474
2.5	772	-	-
3.0	502	1384	911
3.5	316	-	-
4.0	31.7	916	437
4.5	3.3	-	-
5.0	2.4	414	89.6
5.5	1.2	-	-
6.0	-	3.9	1.4

**Figure 1: Sulphate removing from model solution at pH 6, 8 and 12**



## Conclusion

Sulphates reduction using  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  only is ineffective. This way was applied in mine water Smolník and sulphates reduction attained only 20 %. Very good results in sulphates reducing were obtained using the both  $\text{Al}^{3+}$  ions and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Subsequent formation of ettringite at pH=12 allowed high grade of sulphates removal. So, sulphates reduction was by 99.98 %. As expected, a high efficiency of sulphates reduction was also obtained by means of  $\text{BaCO}_3$ , at all tested pH values. The precipitation of metals from solution was effective at all pH values, too, but it was not necessary to adjust ph value to 12, more

sufficient was pH = 6. The effect of sulphate reduction was evident at BaCO<sub>3</sub> concentration from 4 to 6 g.l<sup>-1</sup>. Thus the concentration of sulphates was declining under 10 g.l<sup>-1</sup>. An application of performed techniques in practice significantly depends on the economic situation in the region.

## Acknowledgements

*This work was supported by the Scientific Grant Agency under the contract No. 2/0187/11.*

## References

- [1] AKCIL Ata; KOLDAS, Soner. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. In: *Journal of Cleaner Production*. 14, 2006, pp. 1139 – 1145.
- [2] JAŠKO, Vladimír.: *Smolník – complex hydrogeological and hydrochemical assessment of the deposit of Cu – Fe ores*, Study, Bratislava, 1966. (in Slovak)
- [3] ŠLESÁROVÁ, Andrea: *Modelling of geochemical development of Acid Mine Drainage in old mining loads*, PhD. Thesis, IG SAS, Košice, 2007. (in Slovak)
- [4] HEVIÁNKOVÁ, Silvie, VIDLÁŘ Jiří, ŠPALDON, Tomislav.: *Tests of precipitation of sulphates from mining water*, Kwartalnik Górnictwo i Geoinżynieria, zeszyt 3/2, Krakow, 2005.
- [5] BENATTI Claudia Telles et al. Sulfate removal from waste chemicals by precipitation. In: *Journal of Environmental Management*, 90 (1), 2009, pp. 504 – 511.

## Spôsoby znižovania obsahu síranov a tăžkých kovov z kyslých banských vód (AMD)

**Tomislav ŠPALDON, Jozef HANČULÁK, Ol'ga ŠESTINOVÁ, Lenka FINDORÁKOVÁ,  
Tomáš KURBEL**

Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice  
E-mail: [spaldon@saske.sk](mailto:spaldon@saske.sk)

## Souhrn

Tăžký priemysel a vplyv baníctva, aj keď je v útlme, výrazne napomáha ku zhoršovaniu kvality povrchových vód. Okrem vody technologickej z existujúcich závodov vzniká vplyvom zrážkovej činnosti obrovské množstvo druhotne znečistených banských vód. Zrážková voda v podzemných priestoroch, v starých banských dielach postupne chemicky a biologicko-chemicky reaguje s okolitým horninovým prostredím a na povrch prináša kvantá škodlivých látok, ktoré znečistňujú povrchové vody. Sú to hlavne tăžké kovy, sírany, chloridy, fosforečnaný a iné látky.

Z hľadiska akostí povrchových vód je aj oblasť v okolí obce Smolník už dlhú dobu známa ako jedna z najhorších na Slovensku a Smolnícky potok je zaradený do najhoršieho – piateho stupňa kvality ako veľmi vysoko znečistený tok.

**Klíčová slova:** odpadní voda, sorpce, srážení, odsírení, AMD

# Hodnocení environmentálních rizik recyklovaného kameniva ze stavebního a demoličního odpadu

Vladimíra VYTLAČILOVÁ

České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Katedra betonových a zděných konstrukcí, Thákurova 7, 166 29 Praha 6,  
e-mail: [vladimira.vytlacilova@fsv.cvut.cz](mailto:vladimira.vytlacilova@fsv.cvut.cz)

## Souhrn

Příspěvek se zabývá analýzou obsahu nebezpečných látek v recyklovaném kamenivu získaném recyklací stavebního a demoličního odpadu. V příspěvku jsou prezentovány původní výsledky experimentálního programu zaměřeného na sledování vybraných rizikových environmentálních parametrů. Pozornost je zaměřena především na obsah nebezpečných látek v sušině a na výsledky ekotoxikologických zkoušek, provedených s použitím dvou druhů autotrofních organismů. Cílem bylo porovnat výsledky laboratorních zkoušek cihelného recyklátu, betonového recyklátu a zeminy s kamením, pocházejících z různých recyklačních zařízení s limitními hodnotami dle legislativních předpisů.

**Klíčová slova:** environmentální rizika, nebezpečné látky, stavební a demoliční odpad, stavební recykláty

## Úvod

Rozvoj recyklačních principů ve stavebnictví se začlenil do plánů odpadového hospodářství a je stále více podporován orgány státní správy. Stávající legislativa vyžaduje zvyšování míry recyklace stavebního a demoličního odpadu (SDO) a následného využívání recyklovaných materiálů. Přesto současný stav recyklace v České republice stále neodpovídá naléhavosti problému. Stavební recykláty jsou nejčastěji využívány v podobě podkladového materiálu v dopravním stavitelství při výstavbě silničních a železničních komunikací nebo při terénních úpravách a rekultivacích jako podkladový a zásypový materiál. Množství produkovánoho odpadu neustále narůstá a s výhledem do budoucnosti nebude objem současného využití dostatečný. Je proto nezbytné podpořit další využití těchto materiálů a hledat další možnosti jeho uplatnění. Stavební a demoliční odpady neupravené do podoby recyklátů nelze využívat na povrchu terénu. Velké objemy těchto odpadů proto stále končí na nelegálních skládkách, spekulativních sanacích nebo rekultivacích. Odpady, vznikající při stavební výrobě a výstavbě, pokrývají celou řadu materiálů, které nabízejí díky svým typickým vlastnostem velmi širokou škálu využití a šetří tak přírodní zdroje kameniva.

Uplatnění recyklátu je však omezeno nejen jeho mechanicko-fyzikálními vlastnostmi, ale i environmentálními riziky, které s jeho využitím souvisejí. Riziko negativního vlivu na životní prostředí může nastat již při výrobě recyklátu. Celkový proces recyklace také vyžaduje určitý vstup energií a podílí se na znečištění životního prostředí. Mezi hlavní negativní vlivy patří prach a hluk vznikající při procesu recyklace SDO. Vznik prachu můžeme eliminovat kropením vodou, což však může vést k následnému znečištění podzemních vod a půdy. Za pozornost stojí i negativní vlivy související s dopravou stavebních recyklátů (např. uvolnění oxidu uhličitého do ovzduší nebo únik provozních kapalin). Těmto rizikům je nutné se věnovat, předvídat je a snažit se je pokud možno co nejvíce eliminovat.

Recykláty ze SDO musí splňovat nejen technické parametry dle požadavků na jejich konečné uplatnění (příslušné ČSN EN), ale je třeba je posuzovat i z hlediska jejich potenciálního vlivu na životní prostředí a zdraví člověka. Ekologická vhodnost pro použití se prokazuje dle jejich chemického složení, obsahu škodlivých látek a možnosti jejich vylučování do okolního prostředí. Ekologická kritéria se vždy stanovují podle požadavků platné legislativy a podle požadavků na určitý druh odpadu. V legislativě ČR jsou proto normou stanoveny maximální povolené limity obsahu jednotlivých škodlivin podle různého následného uplatnění. Ke stanovení nebezpečných složek stavebních odpadů v sušině a ve výluku se využívají limity dané vyhláškou č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu. Jedná se například o vytváření ochranné nebo svrchní rekultivační vrstvy

skládek, zavážení povrchových lomů a další úpravy povrchu pozemků. Vyhláška stanovuje nejvýše přípustné koncentrace škodlivin v sušině odpadu (tab. č. 10.1 vyhlášky), tak také limity ekotoxikologických testů (tab. č. 10.2 vyhlášky). Stanovení 14 nebezpečných vlastností se provádí dle vyhlášky č. 376/2001 Sb. Pro stanovení hmotnostní aktivity radionuklidů se postupuje dle zákona č. 18/1997 Sb. a jeho prováděcí vyhlášky č. 307/2002 Sb., se změnou ve vyhlášce č. 499/2005 Sb. Je však třeba zdůraznit, že uvedené limitní hodnoty lze v některých případech považovat za diskutabilní, zejména s ohledem na to, že ve vyhlášce uváděné limitní hodnoty mohou být v některých lokalitách nižší než hodnoty přírodního pozadí. Pro hodnocení environmentálních vlivů, třídění a zkoušky recyklovaného kameniva neplatí v rámci EU jednotný systém. Srovnání základních legislativních limitů obsahu nebezpečných látek ve vybraných zahraničních zemích je uvedeno v tabulce 1.

**Tabulka 1: Srovnání legislativních limitů ve stavebních odpadech v zahraničí [1]**

	Česká republika	Belgie	Finsko	Dánsko*		Rakousko*			Švédsko
Sušina				Kategorie 1	Kategorie 2 a 3	A+	A	B	
<b>Jednotka</b>									
mg/ kg									
Kovy									
Arsen	10		50	0 – 20	>20	20	30	30	10
Chrom	200	1250	400	0 – 500	>500	40	90	90	40
Kadmium	1	10	10	0 – 0,5	>20	0,5	1,1	1,1	0,2
Měď		375	400	0 – 500	>500	30	90	90	40
Nikl	80	250		0 – 30	>30	30	55	55	35
Olovo	100	1250	300	0 – 40	>40	30	100	100	20
Rtut'	0,8	5		0 – 1	>1	0,2	0,7	0,7	0,1
Vanad	180	1250	700	0 – 500	>500	100	450	450	
Zinek		450	700	0 – 500	>500	100	450	450	120
Ostatní									
PAH	6		20			4	12	20	
PCB	0,2	0,5	1						

\* Rozdělení do kategorií podle účelu použití

Tento příspěvek se zabývá sledováním obsahu nebezpečných látek a výsledky testů ekotoxicity v kamenivu, vzniklému recyklaci SDO různého původu. Pozornost je věnována látkám, které překračují limitní hodnoty a představují největší rizika. Naměřené hodnoty jsou porovnány s limitními hodnotami dle vyhlášky č. 294/2005 Sb., dle které je materiál považován za nevyhovující, pokud dojde k překročení limitu byť jen u jediné látky. Cílem příspěvku je poukázat na nedostatečně adekvátní hodnocení environmentálních rizik stavebních recyklátů dle platných legislativních předpisů.

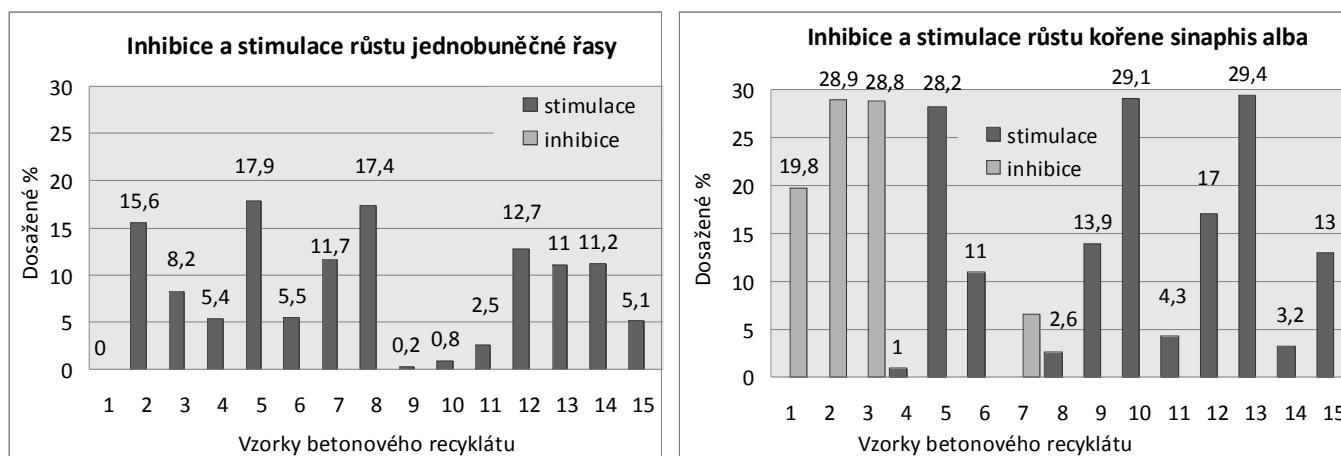
## Výsledky experimentálního programu

V rámci tohoto experimentálního programu byla sledována ekotoxicita na dvou druzích organismů a obsah nebezpečných látek v sušině. Zkoušky byly prováděny na vzorcích odebraných z různých recyklacích center v ČR a výsledné hodnoty je tedy možné považovat za reprezentativní. Jednalo se o materiál, získaný recyklací SDO z běžných konstrukcí, bez uvedení konkrétního původu. Testy prováděla analytická laboratoř akreditovaná v souladu s ČSN EN ISO/IEC 17025:2005. V tomto experimentálním programu bylo vyhodnoceno:

- 16 vzorků betonového recyklátu,
- 14 vzorků cihelného recyklátu,
- 12 vzorků zeminy a kameniva.

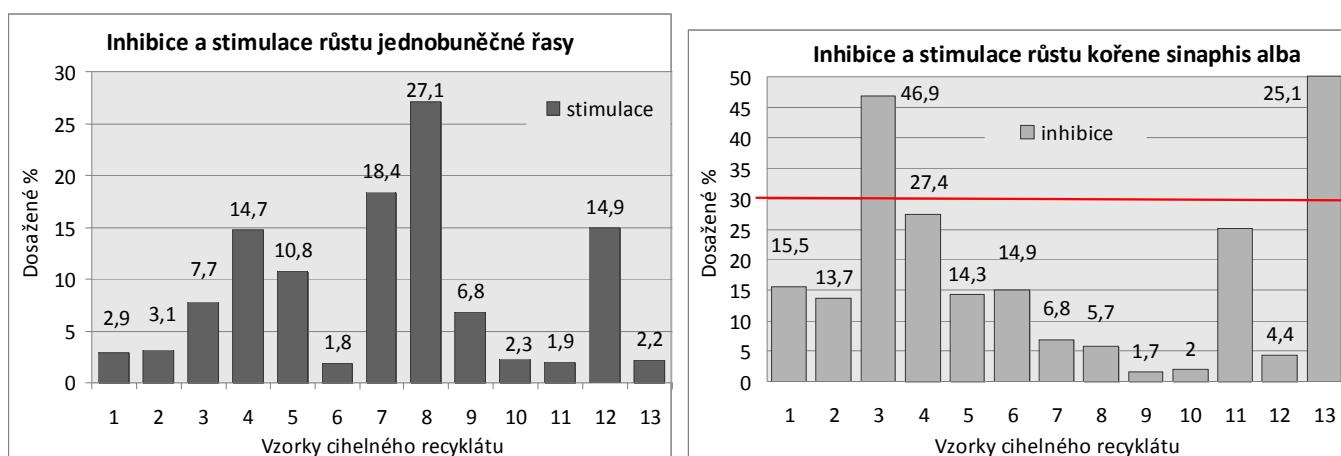
### Stanovení ekotoxicity

Ekotoxikologické zkoušky lze dle vyhlášky provádět na čtyřech typech organismů: akvarijní ryby, sladkovodní řasy, perloočky a semena vyšších rostlin, která jsou vsazena do prostředí vzniklého vodného výluhu. V tomto programu byly testy ekotoxicity prováděny na dvou typech organismů – sladkovodní jednobuněčné řase (*Scenedesmus (Desmodesmus) subspicatus*) a semenech vyšších rostlin (*Sinapis alba*) s dobou působení ve vodném výluhu 72 hodin. Vodný výluh byl pro uvedené sledování vyroben v souladu s ČSN EN 12457-4. Dle limitních ukazatelů příslušné vyhlášky se nesmí prokázat v ověřovacím testu inhibice růstu řasy nebo kořene v hodnotě vyšší než 30 %. Výsledky testů pro zkoušené druhy recyklátů jsou uvedeny v následujících grafech 1 – 3.



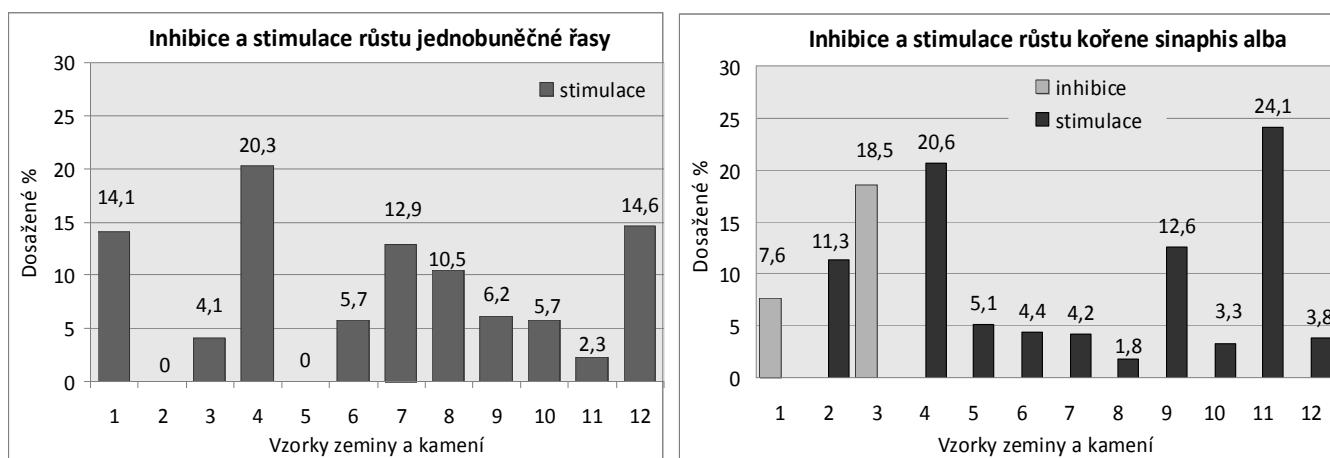
Graf 1: Dosažené procento inhibice nebo stimulace růstu organismů u betonového recyklátu

Z uvedeného grafu 1 je patrné, že u žádného ze zkoušených vzorků betonového recyklátu nedošlo k inhibici či stimulaci vyšší než 30 %. Pro růst kořene *Sinapis alba* však byly naměřeny u pěti vzorků hraniční hodnoty (maximálně 29,4 %). U sladkovodní jednobuněčné řasy byla zaznamenána nejvyšší hodnota stimulace růstu pouze 17,9 %.



Graf 2: Dosažené procento inhibice nebo stimulace cihelného recyklátu

U cihelného recyklátu (graf 2) bylo u sladkovodní jednobuněčné řasy naměřeno nejvyšší procento stimulace růstu 27,1 %. U semen vyšších rostlin nevyhověly dva vzorky, kde byla naměřena inhibice růstu kořene až 46,9 % a 50,1 %. U vzorků zeminy s kamenivem (graf 3) všechny testy vyhověly daným limitům. Nejvyšší naměřená hodnota byla u stimulace růstu kořene semen vyšších rostlin a to 24,1 %.



Graf 3: Dosažené procento inhibice nebo stimulace zeminy a kamení

Celkově bylo na testováno 42 vzorků, z nichž legislativním limitům nevyhověly pouze 2, což představuje necelých 5 % zkoušených vzorků.

#### Obsah nebezpečných látek v sušině

Hodnocení obsahu nebezpečných látek lze provádět buď v sušině, nebo ve výluhu, dle požadovaného dalšího využití. Z důvodu velkého rozsahu sledovaných parametrů jsou zde prezentovány pouze vybrané výsledné hodnoty nebezpečných látek, které z hlediska svého obsahu v sušině znamenají pro zkoušené vzorky nebezpečí. Následující tabulky 2 – 4 zobrazují obsah nejriskovějších prvků v jednotlivých typech recyklátů. Červeně jsou zvýrazněny obsahy látek, které překračují stanovené legislativní limity. Na základě naměřených výsledných hodnot se prokázalo, že nejriskovějšími látkami u stavebních recyklátů jsou Arsen, ropné uhlovodíky C10 – C40 a suma extrahovatelných aromatických uhlovodíků – suma 12 PAU.

Tabulka 2: Nebezpečné látky v betonovém recyklátu

Vzorek	Betonový recyklát															Limit
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
extrahovatelné kovy / hlavní kationty [mg/kg suš.]																
As	9,59	54,7	6,3	14,1	36,5	7,42	4,98	11,5	5,8	5,56	41,7	3,17	10,4	19,7	6,88	10
Cd	<0,40	0,78	<0,40	0,49	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	2,08	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	1
Cr	68,2	94,9	23,3	29,4	31,8	32,1	49,6	362	37,8	26,9	34,8	34,2	34,3	38,1	25	200
Pb	14,6	182	28,8	174	29,4	24,4	10,6	32,7	10,1	9,2	118	5,1	8,5	12,9	9,3	100
Hg	<0,20	0,64	<0,20	0,28	0,25	0,78	<0,20	0,32	0,42	0,36	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,8
Ni	27	32,5	12,4	24,5	17,2	17,1	27,6	33,8	20,8	16,3	19,1	22,4	14	33,6	18,2	80
V	53,7	45,5	41,6	35,4	47,3	34,6	31,1	70	39,2	59,2	31,3	26,3	27,8	33,1	23,8	180
ropné uhlovodíky [mg/kg suš.]																
>C10 – C40	<20	428	596	284	272	298	28	928	76	364	200	84	22	306	114	300
polycylické aromatické uhlovodíky (PAU) [mg/kg suš.]																
suma 12 PAU	2,12	25,6	121	6,79	8,58	11,6	0,33	4,3	0,42	55,7	70,8	7,51	2,92	16,9	4,68	6

Z tabulky 2 je zřejmé mnohonásobné překročení přípustných limitů. Z patnácti vzorků betonového recyklátu by vyhověly pouze čtyři. Kromě již uvedených rizikových veličin byly ojediněle překročeny hodnoty u kadmia a chromu, ve třech případech i olova. Ze souboru cihelných recyklátů (tabulka 3) nevyhověl stanoveným limitům žádný vzorek. U deseti ze třinácti vzorků byla naměřena nadlimitní hodnota arzenu a suma 12 PAU. U dvou vzorků byla zjištěna zvýšená hodnota BTEX, což jsou monocylické aromatické uhlovodíky nehalogenované (suma benzenu, toluenu, ethylbenzenu a xylenů).

**Tabulka 3: Nebezpečné látky v cihelném recyklátu**

Cihelný recyklát														
Vzorek	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Limit
<b>BTEX</b>														
suma BTEX	<0,170	0,475	<0,170	<0,170	<0,170	<0,170	<0,170	0,979	<0,170	<0,170	<0,170	<0,170	<0,170	0,4
<b>extrauhlovodíky / hlavní kationty [mg/kg suš.]</b>														
As	12,4	18,5	11,2	11,5	19,5	21,5	15	9,33	19	18,9	12,4	9,79	5,38	10
Cd	<0,40	<0,40	<0,40	0,8	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	1
Cr	36,4	53,6	13,8	27,4	25,7	26,9	40,2	73,5	26,4	17,8	26	48,4	15,5	200
Pb	30,7	37,1	9,1	107	36,4	38,6	14,4	26,3	10,4	9,6	19,5	15,2	9,9	100
Hg	0,81	<0,20	<0,20	<0,20	0,33	<0,20	<0,20	0,36	0,58	0,26	<0,20	<0,20	<0,20	0,8
Ni	14,4	36,5	9,1	12,8	19	14,1	16,4	34,7	14,6	10,7	18,4	87,2	9,4	80
V	31,7	83,3	29,3	27,6	58,1	36	42,6	35,9	47,3	28,5	37,3	44,5	20,2	180
<b>ropné uhlovodíky [mg/kg suš.]</b>														
>C10 – C40	145	139	160	158	244	87	<20	158	234	209	92	152	355	300
<b>polycylické aromatické uhlovodíky (PAU) [mg/kg suš.]</b>														
suma 12 PAU	6,03	7,6	50	2,57	19,5	19,9	<0,120	13,4	8,57	<0,120	11,5	15,3	7,22	6

U zeminy (tabulka 4) vyhověly všem požadavkům pouze dva vzorky z dvanácti. Rizikové jsou opět arzen a suma 12 PAU. Ze všech zkoušených vzorků byla nejvyšší průměrná hodnota arsenu zjištěna právě u zeminy s kamenivem – 19,03 mg/kg. Celkově vyhovělo legislativním limitům pouze 19 % všech vzorků.

**Tabulka 4: Nebezpečné látky v zemině**

Zemina a kamení														
Vzorek	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Limit	
<b>extrauhlovodíky / hlavní kationty [mg/kg suš.]</b>														
As	48,4	19,6	13,8	16,7	13,4	29,2	16,7	12,4	28,8	12,7	8	8,62	10	
Cd	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	0,41	<0,40	<0,40	<0,40	<0,40	1
Cr	101	30,8	35,9	64,8	79,2	47,8	27,3	40,8	67,4	35,4	32,9	44,4	200	
Pb	117	53,1	38,4	73,1	33,8	301	28,5	33,8	8,5	27	10,5	18,8	100	
Hg	0,59	<0,20	<0,20	<0,20	0,39	0,69	1,05	0,42	0,23	0,51	<0,20	<0,20	<0,20	0,8
Ni	41,5	25	23,3	40	30,8	33,8	28,7	17,2	55,6	25,5	21,7	17,8	80	
V	45,2	48,6	46,9	66,9	47,5	52,2	139	80,2	78,4	50,9	39,5	45,6	180	
<b>ropné uhlovodíky [mg/kg suš.]</b>														
>C10 – C40	145	139	160	158	244	87	<20	158	234	209	92	152	300	
<b>polycylické aromatické uhlovodíky (PAU) [mg/kg suš.]</b>														
suma 12 PAU (odpad)	13,5	0,521	7,66	4,33	27,5	0,778	23,8	12,8	1,31	4,24	4,2	1,64	6	

## Závěr

Získané výsledky sledovaných nebezpečných látek a testů ekotoxicity na dvou druzích testovacích organismů poskytují představu o složení těchto materiálů. Porovnáním s legislativními hodnotami dle vyhlášky o ukládání odpadu není většina těchto odpadů vhodná nejen k dalšímu smysluplnému využití,

ale ani uložení na povrchu terénu. Z hlediska obsahu arzenu nevyhovělo legislativním limitům 64 % všech vzorků. Otázkou je, jak se nebezpečné látky do SDO. Arsen je v přírodě běžným prvkem, který obsahují půdy i vodní zdroje. U nás běžné horniny – pískovce, vápence nebo břidlice obsahují arsen v množství 1 – 20 mg/kg. V kontaminovaných půdách (např. okolí metalurgických závodů) může být jeho obsah několikanásobně vyšší i nad 100 mg/kg půdy (např. v Jáchymově). Dalším silným zdrojem arsenu mohou být zemědělské půdy po aplikaci pesticidů. Zvýšený obsah arsenu u betonového recyklátu může být způsoben přidaným cementem s popílkem, který je na obsah arsenu velice bohatý. Značná část vzorků obsahovala od 10 do 20 mg/kg arzenu, což, jak je zmíněno, je běžná hodnota arzenu obsažená v přírodních půdách. Je tedy zřejmé, že u arsenu je legislativní limit (10 mg/kg) nastaven příliš nízko, i s ohledem na některé jiné evropské země, kde limit většinou není nižší než 20 mg/kg.

Ropné uhlovodíky C10 – C40 nepředstavovaly větší problém pro cihelný recyklát a zeminy a kamení, přičemž v ojedinělém případě se jednalo o 10-ti násobně překročeného limitu způsobené pravděpodobně znečištěním např. provozní kapalinou. U betonového recyklátu představují ropné uhlovodíky problém největší, limit byl překročen u pěti vzorků. Příčinou může být únik olejů nebo pohonného hmot do betonových podlah, jež jsou zdrojem těchto ropných uhlovodíků.

Polyaromatické uhlovodíky (PAU) představují širokou škálu látek. Řadí se sem například: naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, pyren, benz(a)antracen, chrysen nebo benzo(a)pyren,. Pro hodnocení dle vyhlášky č. 294/2005 Sb. se počítá s jejich sumou, tzn. součtem obsahu všech těchto látek v sušině. Běžně jsou tyto látky obsaženy v motorové naftě, výrobcích z dehtu nebo třeba asfaltu. Dále tyto látky vznikají v podstatě při všech druzích spalování. Legislativní limity překročilo 57 % ze všech zkoušených vzorků.

Ostatní toxicke kovy přesáhnou legislativní limit poměrně ojediněle. Tyto prvky se objevují běžně, ne však ve velkých koncentracích. Jejich obsah je zvyšován díky antropogenním vlivům (průmyslové činnosti, energetika, doprava). Největší problém z těchto kovů (kromě arsenu, který již byl hodnocen výše) známená pro recykláty obsah olova.

## **Poděkování**

Příspěvek byl vypracován za finanční podpory grantového projektu GAČR 104/10/1128 „Identifikace materiálových charakteristik cementovláknových kompozit s plným využití recyklátů“.

## **Literatura**

1. Bohmer, S., MOSER, G., NEUBAUER, Ch., PELTONIEMI, M., a kol.; Aggregates case study. Vienna, March 2008. Dostupné z: [http://susproc.jrc.ec.europa.eu/activities/waste/documents/Aggregates\\_Case\\_Study\\_Final\\_Report\\_UBA\\_080331.pdf](http://susproc.jrc.ec.europa.eu/activities/waste/documents/Aggregates_Case_Study_Final_Report_UBA_080331.pdf)
2. Vyhláška 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadu na skládky a jejich využívání na povrchu terénu
3. Trhlík, M.; Hodnocení ekologických rizik při využívání stavebních recyklátů do betonu, 2011.

## **Environmental Risk Assessment of Recycled Aggregates from Construction and Demolition Waste**

**Vladimíra VYTLAČILOVÁ**

Czech Technical University in Prague, Faculty of Civil Engineering, Department of Concrete and Masonry Structures, Thákurova 7, 166 29 Prague 6, e-mail: [vladimira.vytlaclilova@fsv.cvut.cz](mailto:vladimira.vytlaclilova@fsv.cvut.cz)

## **Summary**

This paper deals with analysis of the content of hazardous substances in recycled aggregates obtained by recycling of construction and demolition waste. This paper presents the initial results of an experimental program aimed at monitoring of selected environmental risk parameters. Attention is focused on the content of hazardous substances in dry matter and on ecotoxicological tests carried out on two species of autotrophic organisms ecotoxicity. The aim was to compare the results of laboratory tests of masonry rubble, concrete rubble and soil with stones from different recycling plants. The obtained values were compared with the limit values according to the legislation.

**Keywords:** Environmental risks, hazardous substances, construction&demolition waste, recyclates.

# Laboratorní testy mikrovlnného ohřevu odpadů při vývoji technologie termické desorpce

Jiří KROUŽEK, Pavel MAŠÍN, Jiří HENDRYCH, Martin KUBAL

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

e-mail: [krouzekj@vscht.cz](mailto:krouzekj@vscht.cz)

## Souhrn

Příspěvek představuje výsledky studie, která sledovala vybrané aspekty laboratorního výzkumu termické desorpce s použitím mikrovlnného ohřevu, které mohou výrazně ovlivňovat reprodukovatelnost výsledků. Měření teploty pomocí optických sond v několika bodech vsádky tuhých materiálů při mikrovlnném ohřevu prokázalo nerovnoměrnou distribuci teploty. Vedle toho průměrné naměřené teploty ve vsádce naznačují také významný vliv velikosti a tvaru vzorku na rychlosť ohřevu, přičemž se tento efekt při ohřevu materiálů s rozdílnými dielektrickými vlastnostmi projevoval odlišným způsobem. Tyto výsledky představují důležité zkušenosti s mikrovlnným ohřevem tuhých matric a mohou vést k optimalizaci a zlepšení laboratorní testovací metody.

**Klíčová slova:** mikrovlnný ohřev, termická desorpce, sanační technologie, tuhé odpady, teplotní distribuce, měření teploty, optické vlákno

## Úvod

Technologie termické desorpce patří mezi klasické fyzikálně chemické metody dekontaminace tuhých nebezpečných materiálů znečištěných celou řadou nebezpečných látek, zejména perzistentními organickými polutanty nebo málo těkavými ropnými produkty. V praxi se technologie používá již několik desetiletí, ale často v zastaralém předimenzovaném uspořádání, což s sebou přináší vysoké investiční a energetické nároky. Využití mikrovlnného záření k ohřevu kontaminovaného materiálu, jakožto alternativy ke klasickým metodám ohřevu se jeví jako výslovně perspektivní právě z hlediska úspory energie.

Podstatou klasického způsobu ohřevu materiálu při termodesorpci, ať už přímého např. horkými spalinami nebo nepřímého prostupem tepla přes plášť pece, je ohřev vsádky z povrchu do středu vsádky [1]. V důsledku nízké tepelné vodivosti cílových znečištěných materiálů (stavební odpady, zeminy a jiné minerální matrice) je ohřev pomalý a málo účinný a dochází k nerovnoměrnému rozvrstvení teploty. Vysoké teplotní gradienty mohou znesnadňovat efektivní desorpci či difúzi kontaminantů. Mikrovlnné záření díky své odlišné fyzikální podstatě naopak vyhřívá materiál v celém objemu vsádky. Mikrovlnný ohřev je zároveň vzhledem k jeho mechanismu výrazně rychlejší a to zejména za přítomnosti polárních dielektrických látek ve vsádce ohřívaného materiálu. Materiály připadající v úvahu pro aplikaci termodesorpce obsahují často určitý podíl vody, popř. některé oxidy kovů, uhličitanы nebo jiné soli, které dobře absorbuju mikrovlnnou energii. Navíc jsou mikrovlnám často přisuzovány i další efekty, např. schopnost přehřátí rozpouštědla nad teplotu varu, popř. efekty jiného než teplotního charakteru [2].

Mikrovlnné záření je elektromagnetické vlnění vymezené frekvenčním intervalem řádově od 100 MHz do 100 GHz. Pro použití mikrovln k ohřevu pro průmyslové i domácí potřeby z důvodu možné interference s telekomunikací byly uvolněny pouze některé frekvence, nejčastěji se používá 2,45 GHz, což odpovídá vlnové délce 12,2 cm. Dielektrické látky s permanentním dipólem se v elektrickém poli snaží uspořádat ve směru působení pole a při frekvencích v mikrovlnném pásu se nestačí přeorientovat a dochází tak k disipaci energie, tzv. dielektrické ztrátě. V pevných látkách je mechanismus ohřevu poněkud složitější a ohřev může způsobovat také ztráta energie odporem vůči přenosu nabitých částic nebo u kovových částic a oxidů magnetická složka elektromagnetického pole. Schopnost látky přeměnit mikrovlnnou energii na teplo se udává zejména pomocí dielektrického ztrátového faktoru  $\epsilon''$ , který tvoří imaginární složku permitivity  $\epsilon$  [2, 3].

Ztrátový faktor je závislý vedle frekvence také na teplotě. V případě, že se zvyšující se teplotou dielektrická ztráta narůstá, může dojít k tzv. teplotnímu úletu, kdy při vyšší teplotě začne růst teplota

strmě vzhůru. Tento efekt typický pro mikrovlnný ohřev může skýtat nebezpečí při aplikaci nehomogenního mikrovlnného pole zejména u málo tepelně vodivých materiálů. Pokud totiž část materiálu absorbuje mikrovlnnou energii rychleji než s jakou rychlosí je okolní materiál schopen odvést vznikající teplo, může pak snadno docházet k „hot-spot“ jevu, tj. ke vzniku přehřátého místa. Rozdíly v teplotách mohou být i v řádu stovek stupňů Celsia [4]. Další veličinou charakteristickou pro každý materiál je tzv. penetrační hloubka, tj. hloubka prostupu mikrovlnného záření skrz materiál definovaná jako vzdálenost mezi povrchem a místem, ve kterém klesne intenzita mikrovlnného pole na 1/e násobek původní intenzity na povrchu materiálu [3].

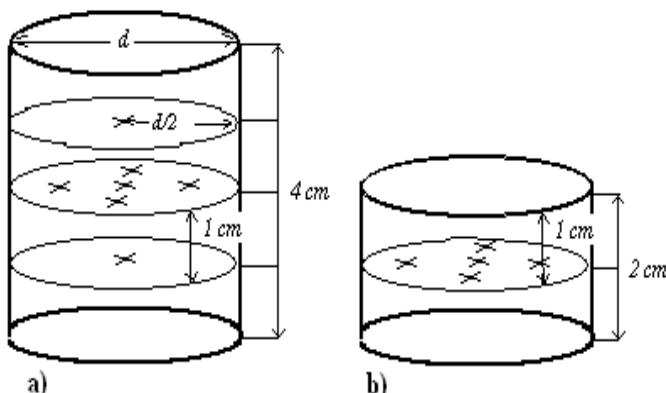
Základ všech mikrovlnných zařízení tvoří generátor mikrovln (typicky magnetron), vlnovod a aplikátor, většinou nazývaný kavitou, kde dochází k interakci materiálu a mikrovln. Magnetrony používané v multimodálních mikrovlnných zařízeních se kvalitativně výrazně liší v mnoha aspektech – výkon, regulace výkonu, chlazení, využití odražené energie, stabilita frekvence, atd. Nicméně ekonomicky nejdostupnější mikrovlnné trouby používané v domácnosti jsou složené v nejjednodušším uspořádání, což s sebou přináší mnoho problémů z hlediska rovnoměrnosti distribuce elektromagnetického pole. Režim (mód) distribuce pole se mění v závislosti na poměru doby zapnutí a vypnutí, na množství odražené energie, na výkyvech vstupního síťového napětí nebo na frekvenčním rozptylu generovaného vlnění [5]. Distribuce pole není však dána pouze parametry vlastního zařízení, nýbrž také dielektrickými vlastnostmi, velikostí a tvarem ohřívaného materiálu, poměrem objemu materiálu a prostoru kavity, jeho postavením uvnitř kavity, použitým nádobím, přídavnými stimulujícími látkami, umístěním a materiálem sondy pro měření teploty [6, 7, 8].

Za účelem zajištění lepší uniformity distribuce energie a tudíž i teplotní distribuce uvnitř celého objemu exponovaného materiálu je v mikrovlnných zařízeních zajišťován pohyb vzorku (rotační, postupný), míchání vsádky, míchadlo elektromagnetického pole nebo nastavení polohy a tvaru vstupu mikrovln z vlnovodu do kavity [3]. Nehomogenní distribuce mikrovlnného pole může mít za následek nerovnoměrný ohřev vzorku, který může vést až k teplotnímu úletu a hot-spot efektum [4].

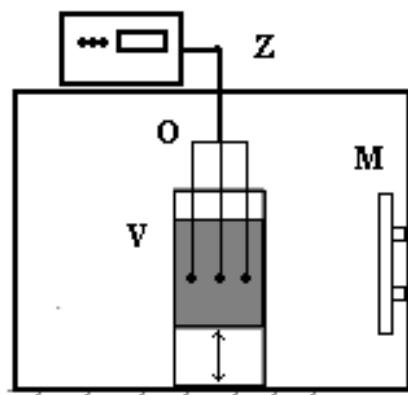
Vzhledem k tomu, že účinnost termické desorpce je ovlivňována nejvíce teplotou [9], přesná znalost teploty v celém objemu desorbovaného materiálu je z hlediska laboratorního výzkumu stěžejní. Vývoj termické desorpce se zaměřuje na snížení vysoké ekonomické náročnosti provozu zařízení a jednou z cest vedle použití alternativního způsobu ohřevu je také zefektivnění desorpce jak z hlediska dosažení uspokojivé účinnosti při co nejnižší teplotě, tak z hlediska rychlosti procesu. Zajištění homogenní teplotní distribuce uvnitř vsádky v laboratorní mikrovlnné peci se tedy stává stěžejním problémem při zajištění opakovatelnosti a reprodukovatelnosti výsledků. V případě termické desorpce je tento problém umocněn vyřazením procesů otáčení a míchání vsádky, s jejichž zavedením by bylo jen velmi obtížné vzhledem k toxicitě kontaminantů a hodnocení procesu zajistit úplnou těsnost aparatury. Cílem této práce bylo pomocí experimentálního měření teploty při mikrovlnném ohřevu materiálů připadajících v úvahu při aplikaci termodesorpce sledovat některé aspekty ovlivňující distribuci teploty ve vsádce a výsledky využít k optimalizaci výzkumné metody.

## Experimentální část

Experimenty byly prováděny na laboratorní aparatuře s mikrovlnným ohřevem, jejíž základ tvoří upravená domácí mikrovlnná trouba Panasonic NN-GD 566M opatřená otvory pro případný odnos kontaminantů a přívod nosného plynu. Pro termodesorpční experimenty byl na VŠCHT zhotoven speciální skleněný desorbér, který se umisťuje do středu kavity a který zajišťuje důkladnou těsnost celého systému a umožňuje měření teploty. Tento desorbér byl využit také pro simulace mikrovlnného ohřevu nekontaminovaných materiálů pro účely sledování teplotní distribuce uvnitř vsádky materiálu. Nekontaminovaný materiál vhodný pro modelové simulace termodesorpce – rozemletá cihla a jíl o velikosti částic < 0,1 mm – byl při experimentech uložen vedle reaktoru také v dalších skleněných nádobách o různých objemech za účelem pozorování vlivu velikosti a tvaru vzorku na distribuci teploty. Rozměry, umístění, a typ jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tabulce 1. Teplota vsádky byla během mikrovlnných experimentů měřena pomocí optických sond vložených přímo do vsádky materiálu v rozmístění dle schématu na obrázku 1. K záznamu průběhu teplot byl použit optovláknový teploměr Reflex 4 značky Neoptix. Z důvodu možné náhodné frekvenční variability generovaného elektromagnetického záření, která výrazným způsobem ovlivňuje distribuci pole a výslednou teplotu, byly experimenty prováděny ve třech opakováních [7].



**Obrázek 1:** a) Schéma umístění optických sond pro vsádku materiálu válcovitého tvaru o různém průměru a vrstvě 4 cm;  
b) vrstvě 2 cm



**Obrázek 2:** Experimentální uspořádání vzorku v kavitě s různou polohou vzhledem ke dnu kavity (V-vzorek, O-optické sondy, Z-záznam teploty, M magnetron)

Simulace tepelného procesu byly prováděny na dvou typech tuhých matric, které by v praxi z hlediska technologie termodesorpce nejčastěji přicházely v úvahu – jíl, jako zástupce zemin a zároveň dobré absorbujících materiálů, a rozdcená cihla, jakožto zástupce stavebních odpadů a hůře absorbujících materiálů. Obě matrice byly vysušeny za laboratorní teploty, obsah vody v jílu činil 2 % a v cihle 0,2 %. Vsádka materiálu se pohybovala v rozmezí desítek až stovek gramů podle navržených režimů avšak sypná hmotnost vzorků zůstávala pro každý materiál konstantní. Ohřev probíhal za konstantních podmínek určených pro každý materiál zvlášť z důvodu rozdílné schopnosti sledovaných matric přeměňovat mikrovlnné záření na teplo. Nastaveným podmínkám mikrovlnného ohřevu je věnován rozsáhlejší komentář v následující kapitole. Vyhodnocení experimentů bylo založeno na porovnání teplotních křivek a dosažených teplot jak v celkovém materiálu, tak i v jednotlivých částech vsádky při odlišném nastavení velikosti a tvaru vzorku ohřívaného materiálu.

**Tabulka 1: Parametry jednotlivých vzorků – označení, rozměry, typ materiálu**

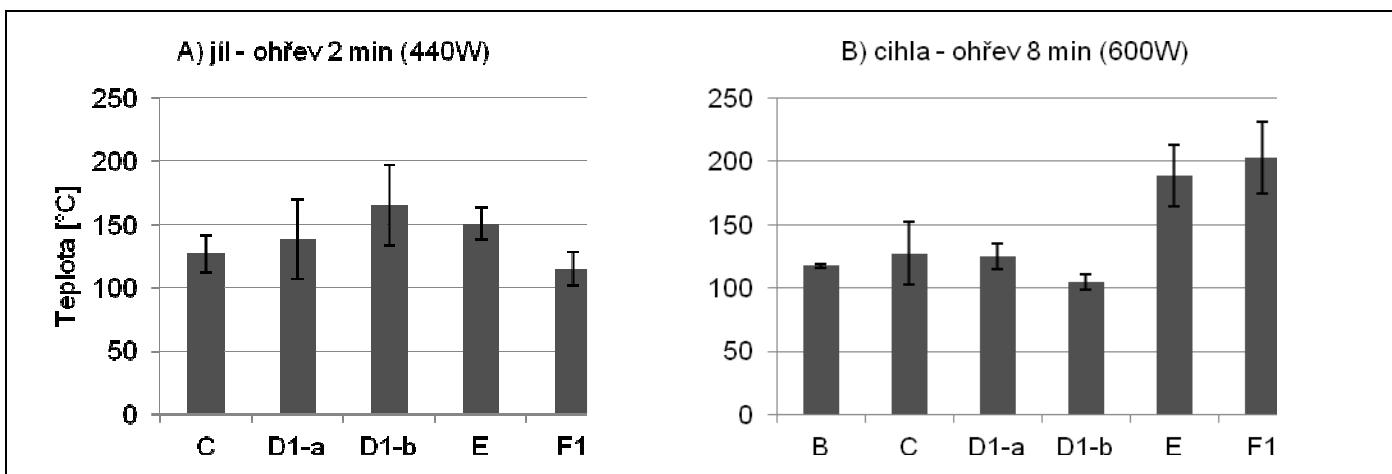
Vzorek	A <sub>3</sub>	A <sub>6</sub>	A <sub>9</sub>	B	C	D1-a/b	D2-a	E	F1	F2	
Průměr [cm]		2,1		3	3,5		4,8		6,9		7,9
Vrstva [cm]	3	6	9	4	4	4	2	4	4	2	
Objem [cm <sup>3</sup> ]	10	20	30	28,3	38,5	72	36	150	196	98	
Materiál	jíl			cihla	cihla/jíl	cihla/jíl		cih./jíl	cihla/jíl		

## Výsledky a diskuse

Rozsáhlý soubor provedených měření teplotní distribuce ve sledovaných matricích objevil poměrně významné faktory, kterými je tato distribuce ovlivňována. Ohřev probíhal při nastaveném různém výkonu a časovém intervalu pro každý materiál. Rozdíl v absorpci mikrovln je pro použité matrice totiž tak výrazný, že pro sledování aspektů týkajících se rovnoměrnosti ohřevu neexistuje v použitém laboratorním uspořádání vhodné nastavení stejných podmínek, při kterých by bylo možné porovnávat teplotní distribuci jednotlivých matric. Jíl díky svému složení má mnohem lepší dielektrické ztrátové vlastnosti než drcená cihla a ohřívá se tak výrazně rychleji. Z důvodu maximální teploty 250 °C použití optického teplotního čidla a provedení experimentů při dosahovaných podobných teplotách byl tedy dle dřívějších zkušeností nastaven výkon mikrovlnné pece pro ohřev cihly na 600 W po dobu 8 minut a u jílu na 440 W po dobu 2 minut. Výrazně odlišnou rychlosť ohřevu lze předvést na obrázku 3, z něhož je patrné, že se jíl vyhřál na podobnou teplotu jako cihla, avšak čtyřkrát rychleji a při nižším množství dodávané energie. Absolutní hodnoty výkonu domácích mikrovlnných trub nejenže nejsou přesnými hodnotami, ale také vzhledem k poměrně malým vzorkům materiálu v porovnání s objemem celé kavity mikrovlnné pece nejsou tyto hodnoty přenositelné do většího měřítka. Absorpce energie takto malým

množstvím materiálu je totiž omezená. Hodnoty jsou udávané pouze z důvodu porovnání nastavených podmínek.

Na obrázku 3 je však ukázán zejména rozdílný vliv velikosti a tvaru vzorku na absorpci mikrovln a jejich přeměnu na teplo v materiálech s odlišnými dielektrickými vlastnostmi. Písmena značící jednotlivé velikosti vzorku jsou seřazena vzestupně dle objemu vzorku zleva doprava, rostoucí ovšem není objem ve všech směrech v prostoru, nýbrž roste pouze průměr válce vsádky a výška vrstvy vsádky zůstává konstantní. Vzorky D1-a a D1-b se průměrem válce vsádky významně liší, pouze u nich byla použita nádoba odlišné konstrukce a tvaru (mírně odlišné složení a tloušťka skla, další konstrukční prvky reaktorové nádoby D1-b). Sloupový diagram porovnává hodnoty teplot zprůměrované z teplot naměřených v jednotlivých bodech uvnitř vzorku dle schématu na obrázku 1. Zatímco u cihlové matrice je dobře zřetelný trend rostoucí teploty se zvyšujícím se objemem vzorku, u jílu se nejlépe zahřívají vzorky o objemu 72 – 150 cm<sup>3</sup>, kdežto největší vzorek o objemu téměř 200 cm<sup>3</sup> dosáhl znatelně nižší teploty. Důvodem tohoto rozdílného chování mezi matricemi jsou právě odlišné dielektrické vlastnosti, a to zejména penetrační hloubka mikrovlnného záření. Penetrační hloubku v případě mikrovlnného záření významně ovlivňuje schopnost materiálu přeměňovat mikrovlny v teplo [3]. Jestliže cihla má nízký ztrátový faktor, málo absorbuje, má větší penetrační hloubku a záření prochází dobře i skrz větší množství materiálu. Naopak při větším průměru vzorku u jílu již dochází k většímu zeslabení intenzity mikrovlnného záření při jejím průchodu, a tudíž v hlubších partiích vzorku nedochází k tak intenzivnímu ohřevu oproti vzorkům s menším průměrem. Tento rozdíl mezi chováním jílu a cihly dokazuje, jak obtížné je nastavit univerzálně proces simulující termickou desorpci. Ohřev větších vzorků cihly byl doprovázen při vyšších teplotách častějším výskytom hot-spot, popř. teplotního úletu, neboť cihla je poměrně málo tepelně vodivý materiál a k omezení výskytu těchto efektů je tedy nutné volit mírnější podmínky pro pomalejší průběh ohřevu. Obrázek 3 také ukazuje na rozdílu průměrných teplot mezi vzorky D1-a a D1-b, které se liší pouze tvarem nádoby, jak komplexní problém je měření teploty a její distribuce při mikrovlnném ohřevu.

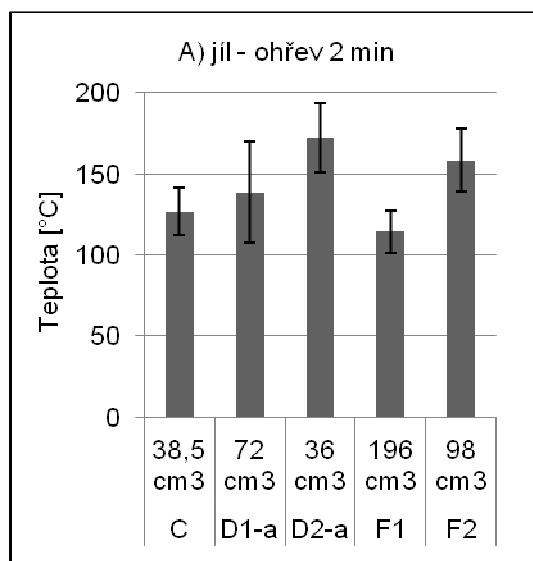


Obrázek 3: Průměrné hodnoty teploty dosahované ve vsádce A) jílové a B) cihlové matrice o různém objemu a velikosti

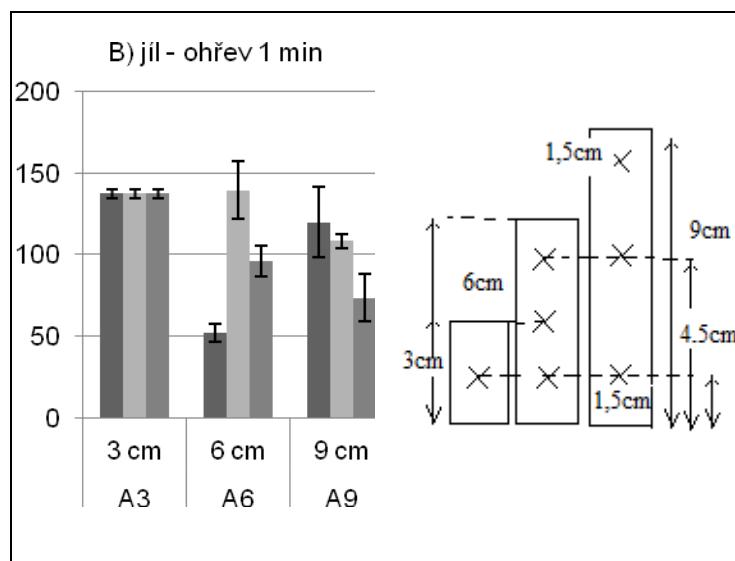
Podobně jako předchozí vzorky, které se lišily pouze průměrem válcovitého vzorku, byly za účelem zjištění, jaký vliv na ohřev materiálu má velikost a tvar vzorku, mikrovlnnému ohřevu podrobeny ještě další vzorky s odlišnou výškou vrstvy materiálu. Obrázek 4 srovnává teplotu ohřevu vzorků již uváděných v předchozích obrázcích, jenž byly uloženy ve 4cm vrstvě, s dalšími vzorky ve 2cm vrstvě. Nejprve na obrázku 4 zaměříme pozornost na porovnání dosažených průměrných teplot pro dvojice D1-a versus D2-a, resp. F1 a F2. Tyto dvojice se liší pouze výškou vrstvy. Z obrázku je dobře zřetelné, že se lépe zahřívají vzorky s nižší vrstvou materiálu, pravděpodobně díky lepšímu prostupu mikrovln skrz vsádku. Zajímavé je také srovnání vzorku C a D2-b, které mají téměř stejný objem, ale liší se tvarem vzorku. Vyšší teploty bylo dosaženo pro vzorek s větším průměrem vzorku a nižší výškou vrstvy.

Obrázek 5 porovnává také teplotní distribuci vzorku o stejném průměru lišící se výškou vrstvy materiálu. Teploty byly zjištěny umístěním sond dle schématu vpravo, jejich umístění je značeno

křížkem a teplota vsádky byla měřena ve třech bodech vyjma nejmenšího vzorku, u něhož lze předpokládat homogenní distribuci teploty. K experimentům byla využita poměrně úzká nádoba, aby byl zvýrazněn efekt prodloužení tvaru vzorku ve vertikálním směru. Výsledky neukazují na významný vliv prodloužení tvaru vzorku v kolmém směru vstupu mikrovln do kavity. Naopak zvětšení průměru vzorku dle obrázku 3 ve směru k propagaci vln zvyšovalo teplotu. Tyto výsledky naznačují, že výška vrstvy uložení materiálu v kavitě není v tomto uspořádání tak důležitým aspektem absorpce, jako průměr vzorku.

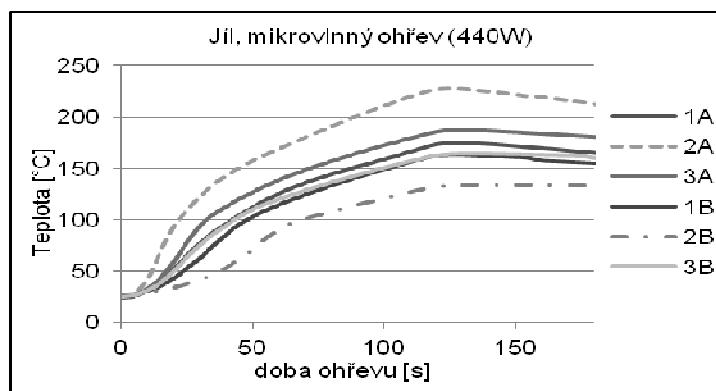


Obrázek 4: Porovnání mikrovlnného ohřevu vzorků o různých tvarech – průměrné hodnoty teplot pro vzorky C, D1-a, D2-a, F1 a F2

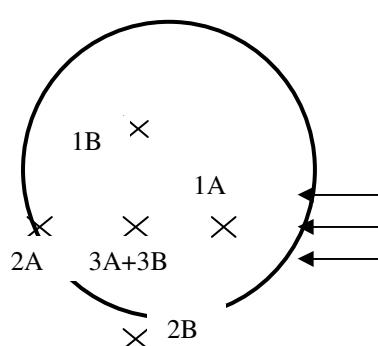


Obrázek 5: Porovnání mikrovlnného ohřevu vzorků o různých tvarech – průměrné hodnoty vzorků a jejich distribuce ve vertikálním směru pro vzorky A3, A6 a A9

Typický průběh ohřevu jílu a distribuce teploty uvnitř vsádky znázorňuje obrázek 6. Křivku lze pomyslně rozdělit na tři fáze – ohřev vzorku na teplotu varu vody, následný ohřev vysušené matrice a po dvou minutách chladnutí materiálu. Počáteční fáze ohřevu probíhá nejrychleji, neboť voda přítomná v jílu velmi dobře absorbuje mikrovlnou energii. Nutno podotknout, že byla zahřívána matrice vysušená za laboratorní teploty, kdy obsah vody v jílu je nižší než 1 %. V případě vyšší vlhkosti vzorku by byla patrná teplotní izoterma při 100 °C, avšak u suchého vzorku se tak ostrá změna v rychlosti zvyšování teploty nevyskytuje. Schopnost jílu vázat vodu pevně ve svých strukturách takto pozvolný přechod v rychlosti ohřevu vzhledem k uvolňování vázané vody i při vyšších teplotách zlepšuje.



Obrázek 6: Průměrný průběh teplotní distribuce ve vzorku jílu v desorbéru dle horizontálního schématu vůči propagaci mikrovln (vpravo – pohled shora) uloženého 2 cm pod povrchem ve 4cm vrstvě materiálu



Teplotní distribuce uvedená na obrázku 6, kde jednotlivé křivky platí pro měřicí body, jejichž umístění při pohledu shora je uvedené vpravo vedle grafu, ukazuje poměrně vysokou míru nerovnoměrnosti distribuce mikrovlnné energie ve vsádce materiálu. Na obrázku lze pozorovat rozdíly téměř 100 °C mezi jednotlivými body. U vzorků s jiným tvarem a velikostí, a to jak u cihly, tak i u jílu se tento jev vyskytoval obdobně, ale pouze s odlišnou intenzitou a odlišnou distribucí maxim a minim. Pouze nejmenší vzorky A<sub>3</sub> a B se ohřívaly v podstatě rovnoměrně. Použití takto malých vzorků je ovšem z hlediska mikrovlnného ohřevu problematické z důvodu již zmínované penetrační hloubky, což způsobuje pomalý ohřev těchto vzorků, ale zvláště pak z důvodu rizik spojených s výrazným přebytkem energie v kavítě mikrovlnné trouby vůči malému množství materiálu absorbujícího tu energii.

Nerovnoměrný ohřev vsádky s sebou přináší rizika při odvozování některých závěrů vzešlých ze získaných výsledků termodesorpčních modelových testů. Při provádění experimentů není možné měřit teplotu v celé vsádce materiálu a teplota změřená pomocí měřicí sondy se tak omezuje pouze na místo, kde je sonda umístěna. Může pak snadno docházet k podhodnocení nebo nadhodnocení skutečné průměrné teploty vsádky a z výsledků pak lze snadno vyvodit mylný závěr, který je namísto toho spojený pouze s odlišnou teplotou. Nehomogenní teplotní distribuce ve vsádce ovlivňuje také distribuci kontaminantů. Může např. docházet k readsorpci, popř. ke krystalizaci již desorbovaných plynných kontaminantů v chladnějších polohách. Podobně může vznik chladnějších oblastí ovlivnit pohyb vodní páry skrz vsádku, která společně přenáší i páry kontaminantů [9].

## Závěry

V předkládané práci byly zkoumány některé dílčí aspekty laboratorního výzkumu termické desorpce s mikrovlnným ohřevem. Byl prokázán vliv tvaru a velikosti vzorku na rychlosť ohřevu. Tyto faktory byly zkoumány na dvou z hlediska dielektrických vlastností zcela odlišných materiálech. Efekt tvaru a velikosti vzorku se u cihlové a jílové matrice projevuje do jisté míry protichůdně. U cihly docházelo se zvětšujícím se množstvím vzorku k nárůstu absorpce, kdežto u jílu bylo dosaženo určité limitní velikosti vzorku, při jejímž překročení již rychlosť mikrovlnného ohřevu nelze zvýšit a začne se projevovat efekt zeslabení intenzity elektrického pole v hlubších částech materiálu.

Experimenty představovaly z hlediska přesnosti měření teploty ideální systém, kdy byla sledována s pomocí optického vlákna teplotu v různých bodech v horizontálním i vertikálním směru při mnohočetném opakování. Rozsáhlou sadou měření byla prokázána výrazná nehomogenní distribuce teploty uvnitř vsádky. Při modelových simulacích termodesorpčního procesu, kdy je měřena teplota v jednom bodě uprostřed vsádky materiálu, může snadno dojít k mylnému vyhodnocení výsledků desorpce, protože účinnost termodesorpce je závislá zejména na teplotě. Byl také pozorován poměrně výrazný rozptyl naměřených hodnot v jednotlivých měřicích bodech, což může být spojeno zčásti odchylkami vložení teploměrné sondy mezi jednotlivými body v materiálu, ale také i variabilitou generovaných elektromagnetických vln.

Zjištění nerovnoměrné distribuce teploty ukazuje na nutnost míchání vsádky, se kterým se např. počítá při plánované konstrukci poloprovozního zařízení, kde dojde snadno k potření tohoto jevu. Nicméně v laboratorním uspořádání, kde se objevují primární impulzy ke zkoumání, se stává realizace míchání nebo pohybu vzorku z důvodu současné nutnosti zajištění naprosté těsnosti aparatury více než obtížná. Při mikrovlnných aplikacích v ostatních oborech tento problém nenastane, např. u kapalných cílových matric v chemickém průmyslu lze jednoduše míchat magneticky, nebo při materiálovém inženýrství odpadá požadavek na těsnost systému. Z tohoto důvodu je nutné hledat další cesty vedoucí k zajištění homogenity ohřevu. Jednou z cest, která se nabízí vedle izolace, která zabrání úniku tepla z povrchových partií uložení materiálu, je také např. použití určitých „stimulů“ ve vhodném uspořádání kolem vzorku. Jedná se o materiály výborně absorbující mikrovlnné záření, které v určité slabé vrstvě mohou rozptylovat a usměrňovat elektromagnetické pole [10].

Představené výsledky přinášejí částečný náhled do problematiky mikrovlnné chemie v aplikaci pro dekontaminaci odpadů a získané zkušenosti mohou být užitečné výzkumným skupinám i v dalších odvětvích nejen odpadového hospodářství.

## Poděkování

Příspěvek byl připraven v rámci výzkumu realizovaného s podporou projektu Vývoj mobilní technologie pro sanaci pozemních staveb a povrchů (TAČR TA02021346) a dále financován z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (rozhodnutí MŠMT č. 21/2012).

## Literatura

1. Matějů V. a kol. *Kompendium sanačních technologií*. Chrudim : Vodní zdroje Ekomonitor spol. s.r.o., 2006. ISBN: 80-86832-15-5.
2. Tierney, J.P., Lidström, P. *Microwave Assisted Organic Synthesis*. Oxford : Blackwell Publishing Ltd., 2005. ISBN 1-4051-1560-2.
3. Meredith, R. *Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating*. London : The Institution of Electric Engineers, 1998. ISBN: 0-85296-916-3.
4. National Research Council. *Microwave Processing of Materials*. Washington D.C. : National Academy Press, 1994. ISBN: 0-309-05027-8.
5. Diprose, M.F. Some considerations when using a microwave oven as a laboratory research tool. *Plant and Soil*. 2001, Vol. 229, pp. 271 – 280.
6. Robinson, J., et al. Understanding microwave heating effects in single mode type cavities—theory and experiment. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010, Vol. 12, pp. 4750 – 4758.
7. Soltysiak, M, Erle, U. and Celuch, M. Influence of the magnetron operating frequency on the results of microwave heating. *International Microwave Symposium Digest*. 2010, IEEE MTT-S, pp. 1436 – 1439.
8. Bradshaw, S., Delport, S. and van Wyk, E. Qualitative measurements of heating uniformity in a multimode microwave cavity. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*. 1997, Vol. 32, 2.
9. Kroužek J., Hendrych J., Kochánková L., Kubal M., Mašín P. Studium mechanismů uplatňujících se při termické desorpci odpadů. *Sborník z konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi III*. 13. – 14.9. 2010, ISBN: 978-80-86832-53-1.
10. Amri, A. and Saidane, A. TLM simulation if microwave sintering of cearmics using SiC stimulus. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*. 2001, Vol. 36, No. 2.

## Laboratory Tests of Solid Waste Microwave Heating in Thermal Desorption Technology Development

**Jiří KROUŽEK, Pavel MAŠÍN, Jiří HENDRYCH, Martin KUBAL**

Institute of Chemical Technology, Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6.

E-mail: [krouzekj@vscht.cz](mailto:krouzekj@vscht.cz)

### Summary:

The paper presents results of the study of selected aspects of microwave thermal desorption laboratory research, which are able to affect the results repeatability. During microwave heating of solid materials, temperature measurements using optical-fiber probes at several batch points showed unequal temperature distribution. In addition, the average bulk temperatures indicate a significant effect of sample size and shape on the heating rate varying for materials with different dielectric properties. These results represent an important experience with microwave heating of solid matrices and may lead to the optimization and improvement of laboratory test method.

**Keywords:** microwave heating, thermal desorption, remediation technology, solid wastes, temperature distribution, temperature measurements, optical-fiber sensor

# Termická desorpce vybraných perzistentních organických polutantů při klasickém a mikrovlnném ohřevu

Jiří HENDRYCH, Jiří KROUŽEK, Pavel MAŠÍN, Martin KUBAL,  
Lucie KOCHÁNKOVÁ

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav chemie ochrany prostředí,  
Technická 5, Praha 6, 166 28,  
e-mail: [Jiri.Hendrych@vscht.cz](mailto:Jiri.Hendrych@vscht.cz)

## Souhrn

Práce je zaměřená na hodnocení účinnosti termické desorpce vybraných perzistentních organických polutantů při definovaných procesních podmínkách z reálně i uměle kontaminovaných materiálů. Byl hodnocen vliv dodatečného ovlhčení materiálu a vliv realizace tepelného procesu za atmosférického a sníženého tlaku při klasickém a mikrovlnném způsob ohřevu.

**Klíčová slova:** Termická desorpce, klasický ohřev, mikrovlnný ohřev, procesní podmínky, perzistentní organické polutanty

## Úvod

Princip termické desorpce spočívá v řízeném ohřevu předupraveného znečištěného materiálu ve speciálním zařízení, kdy dochází k desorpci přítomných kontaminantů a jejich transportu ve formě par nejčastěji společně s inertním plynem do kondenzačního systému s následným stupněm pro docíštění plynného proudu před vypuštěním do atmosféry<sup>1</sup>. Kondenzát je následně spalován ve spalovně nebezpečného odpadu nebo zpracován jinými pokročilými metodami<sup>2</sup>.

Termická desorpce se zařadila do povědomí jako velmi účinná metoda pro dekontaminaci materiálů typu zemin, stavebních odpadů a kalů znečištěných organickými látkami, které se vyznačují svojí perzistencí a ostatními sanačními metodami jsou odstraňovány z kontaminovaných materiálů díky své chemické a biologické odolnosti velmi pomalu a s malou účinností. Termická desorpce se vedle rychlosti a vysoké účinnosti vyznačuje vysokými investičními i provozními náklady. Hlavním cílem vývoje a výzkumu v oblasti termické desorpce je snížení ekonomické náročnosti procesu. Toho může být dosaženo prostřednictvím optimalizace procesních podmínek a podpoření dekontaminace prostřednictvím stripování s vodní párou<sup>3,4</sup>, snižováním teploty desorpce při udržení velmi nízké úrovně zbytkového obsahu kontaminantů ve zpracovaném materiálu, či nahrazením klasického způsobu ohřevu ohřevem mikrovlnným<sup>5</sup>.

V rámci realizovaných činností bylo cílem podchytit účinky termické desorpce prováděné na kontaminovaných materiálech v různém uspořádání a za různých procesních podmínek. Vzhledem k velkému množství volitelných parametrů byly experimenty vedeny takovým způsobem, aby se z části shodovaly (např. velikost vsádky, výška vrstvy materiálu, teplotní program a další) a účinnost termické desorpce mohla být srovnávána například z pohledu různých dosažených teplot vsádky, různého způsobu ohřevu, typu desorbovaného materiálu a jeho předúpravy, dále z pohledu těkavosti různých kontaminantů a dalších parametrů. Vzhledem ke značné obsáhlosti vytyčených cílů zde budou ukázány pouze některé získané závislosti a některá zjištění, mající vliv na účinné provádění termické desorpce za využití poznatků vedoucích k energetické hospodárnosti procesu.

## Experimentální část

Použitými materiály byly reálně kontaminovaná zemina a reálně kontaminovaná suť, dále byly pro experimenty použity uměle kontaminované rozemleté cihly a jíl. Uměle kontaminované materiály byly připraveny způsobem, který je v souladu se způsobem přípravy komerčně dostupných referenčních materiálů. Způsob je založený na vpravení kontaminantů v rozpuštěné formě v hexanu na cílový materiál. Tento krok je následován pomalým odtékáním rozpouštědla za laboratorní teploty v digestoři.

V průběhu odpařování rozpouštědla byl materiál průběžně homogenizován v otevřené nádobě, po kvantitativním odpaření rozpouštědla byl materiál znova homogenizován v uzavřené nádobě. Mezi přípravou materiálu a jeho použitím pro experimenty byla prodleva minimálně dva týdny. Zrnitost uměle kontaminovaných materiálů byla menší než 0,1 mm, vlhkost cihly byla 0,2 %, jílu 2,0 %. Zrnitost reálně kontaminovaných materiálů byla menší než 0,5 cm, vlhkost suti byla 6,8 %, zeminy 18,5 %.

Reálně kontaminované materiály představovaly matrice s obsahem řady organických látek, z tohoto komplexního znečištění je spolu s charakterizací uměle kontaminovaných materiálů uveden pouze obsah těch kontaminantů, na které byla zacílena pozornost při termodesorpčních experimentech – HCH, HCB a PCB. Jejich obsah ve vstupním materiálu je uveden v tabulce 1. Obsah PCB je vyjádřen jako suma 6 indikátorových kongenerů (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180), dále vyjádřen jako „Σ PCB“, obdobně jsou vyjádřené v součtu uvedené izomery HCH. Diskutované kontaminanty byly analyzovány metodou plynové chromatografie s detektorem elektronového záchytu na chromatografu HP 5890 (Hewlett Packard) po dvacetiminutové ultrazvukové extrakci hexanem v poměru pevné a kapalné fáze 5 g/20ml. Zvolené podmínky extrakce vycházejí z optimalizace procedury pro konkrétní materiály a kontaminanty v laboratoři autorů. Hrubozrnné materiály byly před extrakcí rozetřeny v třecí misce, jemnozrnné materiály byly před odběrem k extrakci pouze zhomogenizovány.

**Tabulka 1: Obsah kontaminantů v použitych materiálech**

Obsah kontaminantů (mg/kg)					
Uměle kontaminované materiály	α-HCH	β-HCH	γ-HCH	HCB	Σ PCB
Cihla	133,7	24,5	5,1	159,1	25,2
Jíl	198,1	24,4	7,6	199,7	52,9
Reálně kontaminované materiály	Σ HCH (α, β, γ, δ, ε)			HCB	Σ PCB
Sůl	2286,4			11,7	48,1
Zemina	-			-	11,5

Pro experimentální činnost bylo využito dvou typů laboratorních zařízení zcela odlišných ve způsobu ohřevu. Reálně kontaminované materiály byly kromě laboratorních zařízení dále zpracovány ve čtvrtiprovozním zařízení.

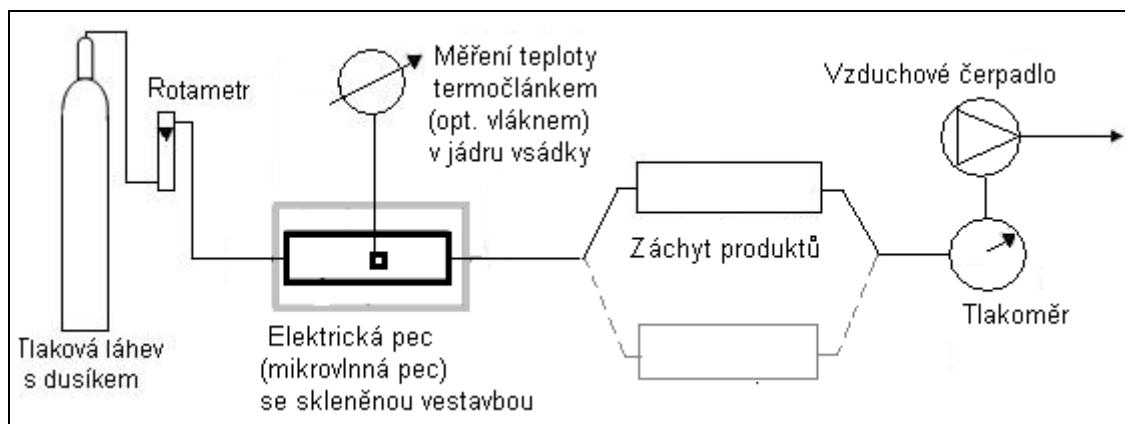
### **Laboratorní zařízení s klasickým způsobem ohřevu**

Ohřev materiálu je prováděn v upravené laboratorní peci LM 212 (VEB Elektro B. Frankenhausen), repasované a vybavené regulací Clare (Clasic), do které se vkládá na míru zhotovená speciální skleněná vestavba. Přes kulové zábrusy je do vestavby přiváděn dusík, který obtéká exponovaný vzorek a transportuje desorbované kontaminanty do kondenzačního systému, který je tvořen vymrazovacím zařízením chlazeným ledovou tříšťí nebo vodou chlazeným chladičem. Za vymrazovacím zařízením následuje adsorbér s aktivním uhlím. Do vestavby je zaveden termočlánek snímající teplotu ve vsádce. Zařízení může pracovat za atmosférického i sníženého tlaku. Optimální množství vsádky se pohybuje v desítkách gramů a výška vrstvy činí 2 – 5 cm. Schéma zařízení je ukázané na obrázku 1.

### **Laboratorní zařízení s mikrovlnným způsobem ohřevu**

Ohřev materiálu je prováděn v upravené mikrovlnné troubě typu NN-GD 566M (Panasonic), která je opatřena dvěma otvory pro vstup inertu, výstup produktů desorpce a vstup měřicího čidla. Vzorek je umisťován do speciální skleněné vestavby, která je osazena klasickými a kulovými zábrusy pro zajištění těsnosti systému. Vzorek může být do vestavby umístěn tak, že je inertem odvádějícím desorbované produkty obtékán nebo prosáván. Skrz vestavbu je do vsádky zavedeno optické vlákno, které snímá teplotu v mikrovlnném poli. Produkty desorpce jsou odváděny mimo prostor kavity mikrovlnného zařízení, kde je prováděna kondenzace a adsorpce na aktivním uhlí. Kondenzace produktů probíhá buď ve vymrazovacím zařízení chlazeném ledovou tříšťí nebo ve vodou chlazeném chladiči. Z hlediska hodnocení účinnosti termické desorpce na způsobu jímání desorbovaných produktů nezáleží (stejně

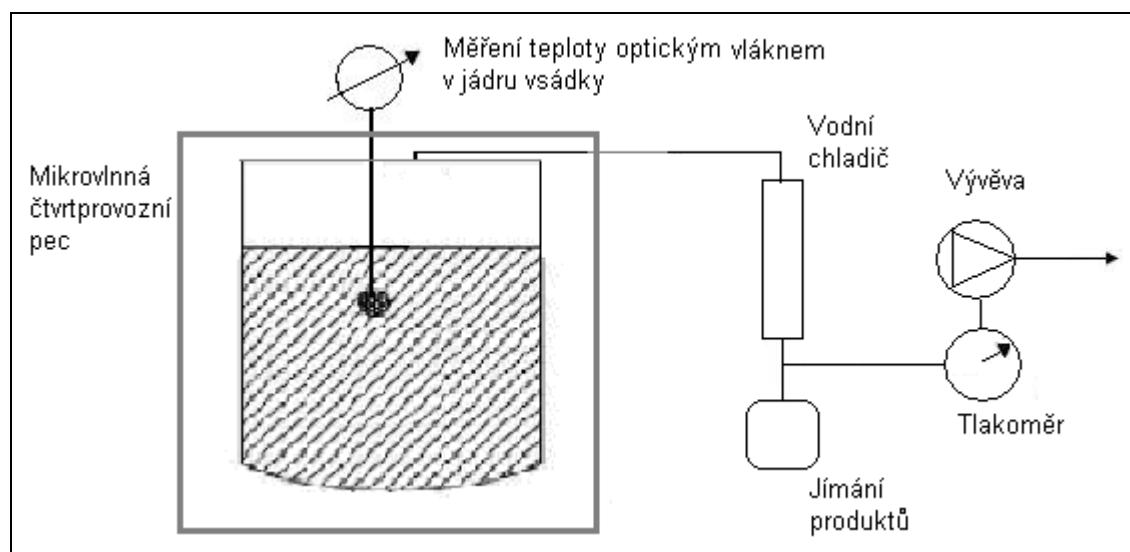
jako u předchozího zařízení), tento krok je stěžejní při zkoumání účinnosti záhytu produktů z parní fáze a pro následné provádění bilance v systému. Zařízení může pracovat za atmosférického i sníženého tlaku. Optimální množství vsádky se pohybuje v desítkách gramů a výška vrstvy činí 2 – 5 cm. Schéma zařízení je obdobné jako v předchozím případě.



Obrázek 1: Schéma laboratorní aparatury s klasickým (mikrovlnným) ohřevem

#### Čtvrtprovozní zařízení s mikrovlnným způsobem ohřevu

Ohřev materiálu je prováděn v mikrovlnné peci speciálně zkonstruované na Ústavu chemických procesů AV ČR. Pec je opatřena otvorem pro odvod desorbovaných produktů. Materiál se vkládá do keramické vestavby, jejíž víko je po vložení materiálu utěsněno žáruvzdorným tmelem. Žáruvzdorným tmelem jsou zároveň do výrezů v keramickém víku fixovány skleněné prostupky ukončené zábrusy. Jednou prostupkou je do vsádky umisťováno optické vlákno pro snímání teploty, druhá prostupka slouží k napojení kondenzátoru vně pece, který je tvořen vodou chlazeným chladičem. Zařízení je provozováno za sníženého tlaku bez průtoku inertu, transport kontaminantů je zajistěn připojením aparatury na vývěvu. Množství vsádky se pohybuje optimálně v jednotkách kilogramů, výška vrstvy je cca 15 cm. Schéma tohoto zařízení je ukázáno na obrázku 2.



Obrázek 2: Schéma čtvrtprovozní aparatury

Hodnocení termické desorpce probíhalo na základě účinností tepelného procesu zjištěných na popsaných zařízeních v závislosti na procesních podmínkách (dosažená teplota, způsob ohřevu, dodatečné ovlhčení materiálu, atmosférický tlak/snížený tlak v systému).

## Výsledky a diskuse

Získání výsledků z termodesorpčních experimentů předcházela optimalizace teplotního režimu z hlediska odzkoušení požadovaných teplotních gradientů a izoterem a tepelné setrvačnosti použitých zařízení na materiálech bez přítomnosti kontaminace a zejména u laboratorního mikrovlnného zařízení byla provedena série měření s cílem zjištění rozložení teplot ve vsádce během mikrovlnného ohřevu<sup>6</sup>. Problematikou jevů vyskytujících se v rámci mikrovlnného ohřevu se zabývá více studií<sup>7,8</sup>, v důsledku charakteru matric a charakteru mikrovlnného pole konkrétní upravené mikrovlnné trouby je ohřev nerovnoměrný a vestavbu se vsádkou je nutné do prostoru umisťovat s určitou předem zjištěnou geometrií a zároveň vložený materiál izolovat pomocí materiálu neabsorbujícího mikrovlny k omezení tepelných ztrát.

Jak bylo řečeno výše, výčet dosažených výsledků z hlediska různých procesních podmínek a jejich kombinací je velmi široký. Ukázané vybrané grafické výstupy závislosti účinnosti termické desorpce dotčených chlorovaných látek na konkrétních procesních podmínkách dokládají růst účinnosti termické desorpce s teplotou vsádky, ukazují na vliv matrice (rozsah interakce matrice a kontaminantu), ze které je kontaminant desorbován, kvantifikují vliv dodatečného ovlhčení materiálu při klasickém a mikrovlnném způsobu ohřevu a přináší pohled na výsledky dosažené v laboratorních a čtvrtiprovozních podmínkách.

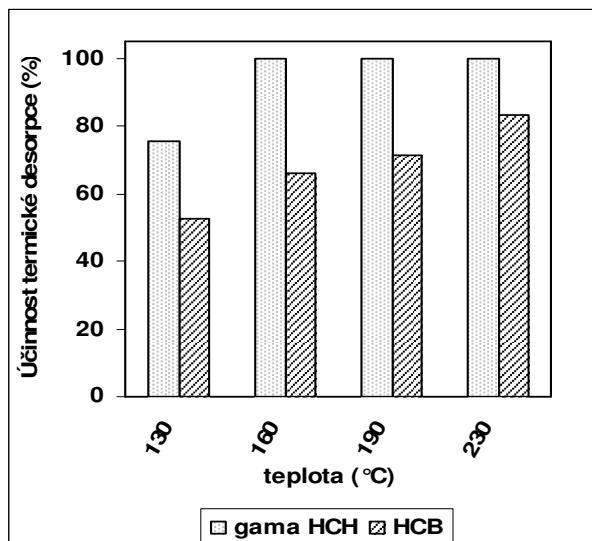
Z důvodu možnosti hodnotit uvedené vlivy jsou prezentovány výsledky zjištěné pro teploty, kdy ještě značná část kontaminantů setrvává v matrici a účinnost termické desorpce je z pohledu cílů sanačních prací nedostatečná. S rostoucí teplotou desorpce dochází k nárůstu účinnosti tepelného procesu a vliv jednotlivých procesních podmínek přestává být patrný a dochází rovněž ke zvyšování energetických nároků procesu. Pro lepsí vzájemné porovnání je účinnost termické desorpce ve všech případech vyjádřena procentuálně.

### Experimenty s uměle kontaminovanými materiály

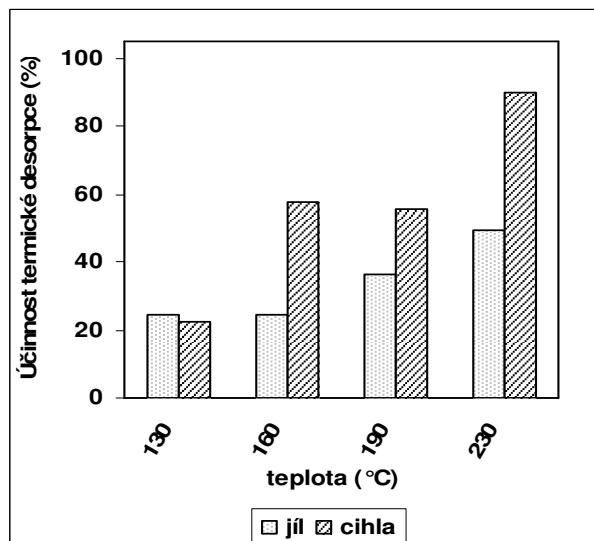
Na tomto typu experimentů bylo cílem zjistit, jakou míru desorpce vykazují různé kontaminanty vůči stejné matrici a nebo určitý kontaminant vůči různým matricím v širším teplotním rozmezí (130 – 230 °C), nikoliv jen při teplotě nejvyšší dosažené. Výhodou uměle kontaminovaných matric je zejména to, že veškeré kontaminanty jsou do materiálů vnášeny stejným způsobem a s materiály je nakládáno stejným způsobem a podléhají stejnemu efektu stárnutí kontaminace. Veškeré experimenty uvedené v tomto odstavci byly prováděny tak, že cílové teploty vsádky bylo dosaženo během 10 minut a při zvolené teplotě byla udržována izoterma po dobu 10 minut.

Následující obrázek 3 přináší přehled o účinnosti termické desorpce pro případ  $\gamma$ -HCH a HCB v laboratorním měřítku z uměle kontaminovaného jílu při klasickém způsobu ohřevu. Z uvedených výstupů vyplývá pro uměle kontaminovaný jíl snazší desorpce  $\gamma$ -HCH v porovnání s HCB. První jmenovaná látka je těkavější a chování je v souladu s předpokladem, že těkavější látka bude desorbovat snáze ( $\gamma$ -HCH teplota varu 323,4 °C, tlak par při 20 °C 5,6.10<sup>-3</sup> Pa; HCB teplota varu 325 °C, tlak par při 20 °C 1,5.10<sup>-3</sup> Pa). Je zřejmé, že poměrně vysoké účinnosti termické desorpce je dosaženo hluboko pod teplotou varu obou látek. Částečně k tomu přispívá i skutečnost, že jíl obsahuje jisté množství vody, které se postupně uvolňuje při teplotách vyšších než 100 °C a to má pozitivní vliv z hlediska společného transportu kontaminantů s vodní párou<sup>10,11</sup>.

Na obrázku 4 je ukázka účinnosti termické desorpce  $\Sigma$  PCB při mikrovlnném způsobu ohřevu v laboratorním měřítku z uměle kontaminované cihly a jílu. V případě desorpce PCB lze pozorovat při srovnatelných teplotách procesu vyšší účinnost desorpce z cihly než z jílu. Lze předpokládat, že kontaminant v případě jílu podléhá s matricí rozsáhlejší interakci. Při mikrovlnném i klasickém ohřevu byly při porovnání desorpce dalších kontaminantů zjištěny podobné trendy, pouze u nejnižší sledované teploty došlo v některých případech k tomu, že míra dekontaminace byla u jílu vyšší než u cihly, což je vysvětlováno tím, že do teploty kolem 150 °C dojde k uvolnění většiny vody přítomné v jílu a z hlediska termodesorpčního procesu to má příznivý vliv pro společný transport páry a kontaminantu. Drcená cihla vzhledem k jílu vykazovala řádově menší přirozený obsah vody.



Obrázek 3: Účinnost termické desorpce  $\gamma$ -HCH a HCB z uměle kontam. jílu při klasickém ohřevu



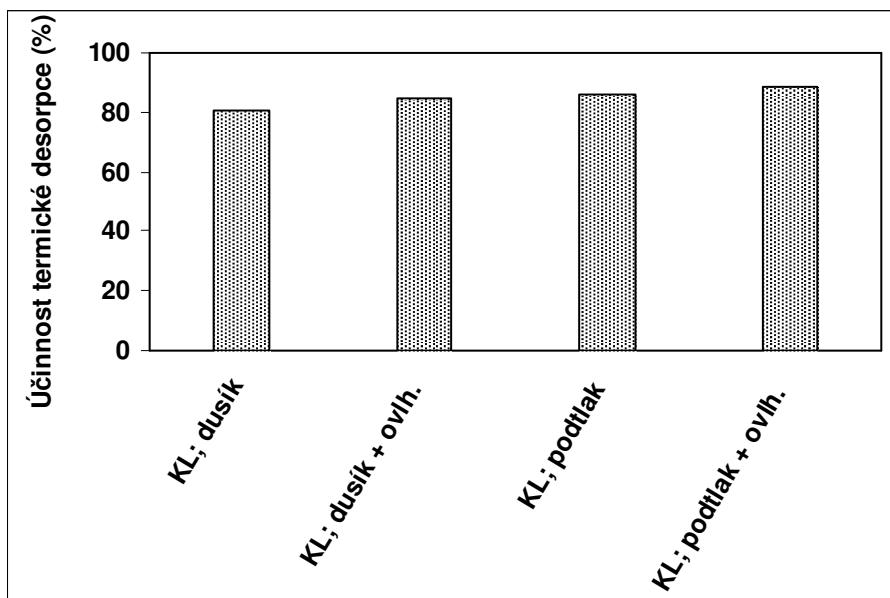
Obrázek 4: Účinnost termické desorpce  $\Sigma$  PCB z uměle kontam. cihly a jílu při mikrovlnném ohřevu<sup>9</sup>

### Experimenty s reálně kontaminovanými materiály

Tento typ experimentů byl prováděn za účelem srovnání účinnosti termické desorpce za různých podmínek při dosažení cílové teploty 240 °C (pro snímání teploty v mikrovlnném poli byl použit měřák teploty Reflex (Neoptix) vybavený optickým vláknem s teplotní odolností do 250 °C) podle určeného teplotního režimu:

Ohřev probíhal z laboratorní teploty (popř. venkovní teploty vsádky u experimentů čtvrtiprovozních) k teplotě varu vody rovnoměrně během 10 minut, při teplotě varu vody izoterna 15 minut, následně z teploty varu vody k teplotě 240 °C rovnoměrně během 20 minut, izoterna 15 minut při teplotě 240 °C.

Na obrázku 5 je vyjádřena účinnost desorpce  $\Sigma$  PCB při procesu v laboratorním měřítku při klasickém způsobu ohřevu (KL) u reálně kontaminované zeminy (u všech čtyř režimů stejná velikost vsádky, výška vrstvy a cílová teplota). Rozdíl v jednotlivých režimech spočíval v tom, že první vsádka byla desorbována pouze v proudu dusíku, druhá v proudu dusíku při počátečním dodatečném homogenním ovlhčení vzorku necelými 5 % hm. vody k původní přirozené vlhkosti materiálu, třetí vsádka byla desorbována při sníženém tlaku 790 – 810 mbar a poslední vsádka byla desorbována při sníženém tlaku 790 – 810 mbar při dodatečném ovlhčení jako v případě druhém. Účinnost desorpce dosáhla za uvedených podmínek přibližně 80 % až 90 %, z výstupu je patrný pozitivní vliv podtlaku v systému na desorpci PCB vzhledem k experimentu za atmosférického tlaku. Pozitivní efekt má zároveň dodatečné ovlhčení vzorku, kdy následně dochází ke společnému těkání a transportu kontaminantů s vodní párou, v tomto případě nastal pozitivní efekt u experimentu za atmosférického tlaku i tlaku sníženého. Nejvyšší účinnosti při srovnatelných podmínkách vedení experimentu bylo dosaženo při desorpci dodatečně ovlhčeného vzorku při podtlaku. Vliv těchto podmínek je podrobněji diskutován u výsledků uvedených pro ohřev mikrovlnný.



**Obrázek 5: Účinnost termické desorpce  $\Sigma$  PCB z reálně kontaminované zeminy při klasickém ohřevu při různých režimech procesu**

Tabulka 2 uvádí srovnání účinnosti termické desorpce  $\Sigma$  PCB z reálně kontaminované zeminy a  $\Sigma$  HCH a HCB z reálně kontaminované sutí při laboratorním experimentu s klasickým ohřevem (KL) a mikrovlnným ohřevem (MW). Do tabulky jsou začleněné výsledky zjištěné při čtvrtiprovozní zkoušce (ČP), která proběhla s použitím stejných testovaných materiálů. Všechny experimenty probíhaly v režimu podtlaku, při laboratorních experimentech při tlaku 790 – 810 mbar, při čtvrtiprovozních zkouškách při tlaku 750 – 800 mbar s obdobným teplotním programem. Teplotní program odpovídá teplotnímu programu specifikovanému u obrázku 5. Výsledky čtvrtiprovozní zkoušky jsou pro přehled a srovnání do tabulky 2 začleněné, i když z dále uvedených důvodů nelze říci, že podmínky procesu ve větším měřítku byly zcela identické jako v laboratoři.

**Tabulka 2: Dosažená účinnost termické desorpce při cílové teplotě 240 °C pro reálně kontaminované materiály pro laboratorní experimenty s klasickým způsobem ohřevu (KL) a mikrovlnným způsobem ohřevu (MW) a pro čtvrtiprovozní zkoušku (ČP)**

Kontaminant	$\Sigma$ PCB	$\Sigma$ HCH	HCB
Materiál	zemina	súť	súť
Dosažená účinnost termické desorpce (%)			
KL	88,6	>99,9	>99,9
MW	80,4	92,1	84,8
ČP	84,8	97,9	97,7

Účinnost desorpce byla ve všech případech větší než 80 %, vyšší účinnosti bylo dosaženo při klasickém ohřevu v laboratorním měřítku, nejnižší účinnosti při mikrovlnném ohřevu v laboratorním měřítku při srovnání účinnosti pro daný kontaminant a materiál. Podle původního očekávání by mělo dojít k nejnižší účinnosti termické desorpce u čtvrtiprovozní zkoušky, kdy byla použita větší vsádka materiálu ve vyšší vrstvě. Obecně lze říci, že optimalizované laboratorní podmínky vedou ke zjišťování vyšších účinností procesu, než jaké jsou zjišťovány u zkoušek čtvrtiprovozních a poloprovozních, ať už se jedná o klasický či mikrovlnný ohřev. Zvětšováním měřítka dochází k negativním jevům v podobě výskytu chladnějších míst v systému, předčasné kondenzaci produktů, refluxu atd. Zde pozorovaná vyšší účinnost desorpce ve větším měřítku je dána s největší pravděpodobností skutečností, že při čtvrtiprovozní zkoušce došlo k dosažení teploty vyšší než cílové teploty 240 °C. Vzhledem k realizaci objemového ohřevu materiálu v mikrovlnném poli, velikosti vsádky a možnosti snímat teplotu optickým vláknem pouze v jednom místě vsádky lze předpokládat lokální přehřátí materiálu, které nebylo pomocí

čidla zaznamenáno (tato hypotéza je v souladu s dodatkovým měřením teploty termočlánkem ve vsádce po vypnutí magnetronu, kdy byly lokálně mírně vyšší teploty zjištěny).

Zjištěná vyšší účinnost desorpce kontaminantů v laboratorním měřítku při klasickém způsobu ohřevu v porovnání s ohrevem mikrovlnným je dána tím, že v klasické peci dochází k postupnému a pomalejšímu přestupu tepla do vsádky a pozvolnému odpařování vody ve vzorku přítomné (původní nebo vnesené dodatečným ovlhčením). To má pozitivní efekt na desorpci a transport kontaminace společně s vodní párou<sup>12,13</sup>. Naproti tomu při mikrovlnném ohřevu dochází k rychlému ohřevu vody a jejímu odpaření a množství společně transportovaných kontaminantů je v porovnání s pozvolným odpařováním vody při klasickém ohřevu menší. Uvedený jev je patrnější u procesu vedeného za podtlaku, neboť dochází k odpaření vody ještě rychleji než za podmínek atmosférických.

Zde je však třeba uvážit více aspektů, které na proces dekontaminace mají vliv. Vedle charakteru materiálu (zastoupení jílu, přirozených organických látek atd.) a interakce kontaminantu s pevnou matricí se za podtlaku usnadní přechod kontaminantů do par a jejich transport do kondenzačního systému. Společnému transportu s vodní parou podléhá kontaminant na základě svých fyzikálně-chemických charakteristik a v případě vedení experimentů s vlhkým/dodatečně ovlhčeným materiélem za podtlaku dochází ke snížení teploty varu přítomné vody a to ve výsledku dílčím způsobem ovlivní těkání kontaminantů<sup>14,15</sup>. Výsledné chování a účinnost termické desorpce kontaminantů z tuhých materiálů za specifických podmínek se dá odhadnout jen hrubě a laboratorní testy jsou nezbytnou nutností před aplikací procesu ve větším měřítku se snahou nastavit procesní podmínky co nejhospodárněji.

## Závěry

V rámci práce byla sledována účinnost termické desorpce s klasickým a mikrovlnným způsobem ohřevu na uměle a reálně kontaminovaných materiálech. Na vybraných výsledcích pořízených za porovnatelných podmínek z hlediska doby zdržení a cílové teploty desorpce jsou ukázány trendy pozorované v širším souboru experimentálních výstupů – pozitivní účinek ovlhčení materiálu před jeho zpracováním termickou desorpcí a vliv snížení tlaku v aparatuře. Zároveň je dokladován vliv fyzikálně-chemických vlastností kontaminantu a interakce kontaminantu s tuhou matricí na úspěšnost termické desorpce.

Znalost chování konkrétního kontaminantu za daných procesních podmínek při termické desorpci je nezbytná pro dosažení jisté míry odstranění kontaminantů a provádění procesu efektivně. Cílem této studie i navazujících studií je ověření průběhu termické desorpce za podmínek klasického a alternativního způsobu ohřevu, při dosahování nižších teplot a nižší spotřeby energie. Získané poznatky najdou přímé uplatnění při návrhu a konstrukci poloprovozní termodesorpční jednotky s mikrovlnným ohrevem, která bude umožňovat dávkování vody ke zpracovávanému materiálu a dále umožňovat použití aditiv pro lepší absorpci mikrovlnného záření vsádkou v případě málo absorbujících kontaminovaných materiálů.

## Seznam symbolů

- HCH – hexachlorcyklohexan  
HCB – hexachlorbenzen  
PCB – polychlorované bifenyly

## Poděkování

Příspěvek byl připraven v rámci výzkumu realizovaného s podporou projektu Vývoj a ověření technologie termické desorpce s užitím mikrovlnného záření (TAČR TA01020383) a dále financován z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (rozhodnutí MŠMT č. 21/2012).

## Literatura

1. Kompendium sanačních technologií (Matějů V., ed.). Vodní zdroje Ekomonitor, s.r.o., Chrudim, 2006, ISBN: 80-86832-15-5, str. 81 – 85.
2. Kaštánek, F., Kaštánek, P. Combined decontamination processes for wastes containing PCBs. *Journal of Hazardous Materials* 117, 2005, 185 – 205.
3. Risoul, V., et al. A laboratory pilot study of thermal decontamination of soils polluted by PCBs. Comparison with thermogravimetric analysis. *Waste Management* 22, 2002, 61 – 72.
4. Brouwers, H. J. H. Experimental and theoretical study of combined solvent and steam stripping of 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane (HCH) and mercury from contaminated natural soil. *Journal of Hazardous Materials* 50, 1996, 47 – 64.
5. Wu, T. N. Environmental perspectives of microwave applications as remedial alternatives: Review. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management* 12 (2), 2008, 102 – 115.
6. Kroužek, J., Mašín, P., Hendrych, J., Kubal, M. Vybrané aspekty laboratorního výzkumu mikrovlnné termické desorpce tuhých odpadů, *Sborník konference Odpadové fórum 2012*, 25. – 27.4.2012, Kouty nad Desnou, ISBN: 978-80-85990-20-1, 8 stran.
7. Diprose, M. F. Some considerations when using a microwave oven as a laboratory research tool. *Plant and Soil* 229, 2001, 271 – 280.
8. Robinson, J., et al. Understanding microwave heating effects in single mode type cavities – theory and experiment. *Physical Chemistry Chemical Physics* 12, 2010, 4750 – 4758.
9. Randula, D. Studium chování vybraných perzistentních organických látok při termické desorpci odpadů s uplatněním mikrovlnného ohřevu. *Diplomová práce*, VŠCHT v Praze, 2012.
10. Kroužek, J., Mašín, P., Hendrych, J. Transport kontaminantů při termické desorpci tuhých odpadů s využitím mikrovlnného ohřevu. *Sborník konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi IV*, 17. – 19. října 2011, Třeboň; ISBN: 978-80-86832-61-6, str. 22 – 26.
11. Mašín, P., Hendrych, J., Kroužek, J., Kochánková, L., Kubal, M. Termická desorpce s propařováním tuhých kontaminovaných materiálů využívající konvenční a mikrovlnný ohřev. *Sborník konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi IV*, 17. – 19. října 2011, Třeboň; ISBN: 978-80-86832-61-6, str. 27 – 33.
12. Di, P., Chang, D. P. Y. Investigation of PCB Removal from Contaminated Soil Using Microwave Generated Steam. *Journal of Air and Waste Management Associations* 51, 2001, 482 – 488.
13. Di, P., Chang, D. P. Y., Dwyer, H. A. Modeling of polychlorinated biphenyl removal from contaminated soil using steam. *Environmental Science and Technology* 36(8), 2002, 1845 – 1850.
14. Nakajoh, K., Shibata, E., Todoroki, T., Ohara, A., Nishizawa, K., Nakamura, T. Measurement of temperature dependence for the vapor pressures of twenty-six polychlorinated biphenyl congeners in commercial kanechlor mixtures by the Knudsen effusion method. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25(2), 2006, 327 – 336.
15. Nakajoh, K., Shibata, E., Todoroki, T., Ohara, A., Nishizawa, K., Nakamura, T. Vapor pressure of ten polychlorinated biphenyl congeners and two commercial fluids as a function of temperature. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(7), 2005, 1602 – 1608.

## Thermal Desorption of Selected Persistent Pollutants with Use of Conventional and Microwave Heating

Jiří HENDRYCH, Jiří KROUŽEK, Pavel MAŠÍN, Martin KUBAL, Lucie KOCHÁNKOVÁ

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, e-mail: [Jiri.Hendrych@vscht.cz](mailto:Jiri.Hendrych@vscht.cz)

### Summary

The work deals with assessment of thermal desorption process by removal of selected persistent organic pollutants under defined process conditions from really and artificially contaminated materials. The influence of additional moistening of the material before thermal desorption process and the effect of the operation at atmospheric and reduced pressure was assessed. Conventional and microwave heating was applied.

**Keywords:** Thermal desorption, conventional heating, microwave heating, process conditions, persistent organic pollutants

# Využití ozonu pro odbourávání perzistentních látok ve znečistěných podzemních vodách

Marek ŠVÁB

Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 160 00 Praha 6;

Dekonta, a.s., Dřetovice, 273 42 Stehelčeves,

E-mail: [svab@dekonta.cz](mailto:svab@dekonta.cz)

## Souhrn

Práce se snaží zhodnotit použitelnost ozonu pro čistění kontaminovaných podzemních vod chemickou oxidací. Ačkoli ozonizace může být efektivní při výrobě pitné vody, účinnost pro čistění podzemních vod může být zásadně ovlivněna jejím složením. Účinnost aplikace ozonu byla testována na dvou vzorcích podzemních vod různého složení z kontaminovaných lokalit v České republice. Sledovanými kontaminanty byly hexachlorcyklohexany, polychlorované bifenyl a tetrachlorethylen.

Z důvodu různé povahy a vlastností uvedených kontaminantů byly pro experimenty využity různé metodiky: bublání ozonu do vzorku vody a smíchání roztoku kontaminantu a ozonu. Výsledky naznačují, že ozon sám o sobě je dobře schopen oxidovat všechny uvedené látky. Byl však rovněž prokázán významný vliv složení vod. Například, ačkoli hexachlorcyklohexany byly v prostředí pitné vody účinně odbourávány, v prostředí vody z kontaminované lokality s vyšším obsahem rozpuštěných solí byla aplikace ozonu zcela neúčinná. Podobné výsledky byly dosaženy i pro tetrachlorethylen. Uvedené poznatky potvrzují předpoklad, že aplikace ozonu na konkrétní lokalitě vyžaduje provedení předběžných laboratorních testů s odebraným vzorkem vody s cílem prokázat nebo vyvrátit účinnost ozonizace v daném případě.

**Klíčová slova:** Ozonizace, dekontaminace, podzemní voda, chemická oxidace, organické halogenderiváty

## Úvod

Ozonizace je používanou technikou pro úpravu pitných vod, zejména za účelem její desinfekce namísto například chlorace. Masové použití naráží na poněkud vyšší náklady a existenci levnějších alternativ, a proto zatím ozonizace není široce aplikovanou metodou. Ozonizace však může kromě hygienického zabezpečení vody sloužit i k rozkladu jinak velmi obtížně odbouratelných látok typu organochlorované pesticidy, polychlorované bifenyl, chlorované uhlovodíky aj. Typicky se jedná o kontaminace podzemních vod na znečistěných lokalitách. Aplikace ozonu může v těchto případech být zajímavou možností odstranění kontaminace.

Ozon (trikyslík,  $O_3$ ) je vysoce reaktivní plyn se silnými oxidačními účinky. Jeho hustota činí  $2,07 \text{ kg.m}^{-3}$ , což je asi 160 % hustoty vzduchu (při tlaku 1 atm a teplotě 20 °C). Vzniká působením elektrických výbojů nebo krátkovlnného ultrafialového záření (UV-C) na molekuly kyslíku  $O_2$ . Dodaná energie rozštěpí kyslík na dva radikály, které reagují s dalšími molekulami  $O_2$  za vzniku ozonu, který se postupně rozkládá zpět na kyslík  $O_2^1$ .

Nestabilita ozonu vyžaduje, aby byl generován bezprostředně před jeho aplikací. Ozon je vyráběn ze vzduchu nebo kyslíku v generátoru využívajícím vysokonapěťový výboj nebo UV záření. Ze vzduchu lze takto vyrobit plyn s obsahem ozonu okolo 1 %. S použitím kyslíku může obsah ozonu činit 4 – 10 %. Je samozřejmé, že veškeré materiály a zařízení, které jsou v kontaktu s ozonem, musí odolat jeho velmi silnému oxidačnímu působení. Vhodné jsou materiály jako Teflon, Viton a nerezová ocel<sup>1</sup>.

Ozon je extrémně silné oxidační činidlo se standardním potenciálem +2,07 V. Při oxidaci látok přítomných v roztoku se uplatňují především dva reakční mechanismy: přímá reakce s ozonem a reakce s velmi reaktivním ·OH radikálem vznikajícím rozkladem ozonu ve vodě (především reakcí s hydroxylovým aniontem OH<sup>-</sup>, tzn. především v alkalickém prostředí), který může být dále podpořen přídavkem peroxidu vodíku<sup>2,3</sup>. Rychlosť radikálových reakcí je mnohonásobně vyšší než přímé reakce s ozonem<sup>2</sup>. Popsané mechanismy rovněž souvisejí s rozkladem ozonu v roztoku, který je významně rychlejší v alkalickém prostředí (reakcí s OH<sup>-</sup> iontem), zatímco v prostředí kyselém ozon vykazuje stabilitu

vyšší<sup>4,5</sup>. Pokud je kýzenou cestou přímá reakce ozonu s kontaminantem, je vhodné spíše kyselé prostředí (menší koncentrace OH<sup>-</sup> iontů pro vznik radikálů, delší životnost ozonu), zatímco pro radikálové mechanismy je žádoucí spíše prostředí neutrální nebo alkalické<sup>4</sup>. Obvykle se z aplikačního pohledu uvažuje spíše o mechanismu radikálovém, který je mnohem rychlejší a vůči velmi stabilním látkám v roztoku patrně i agresivnější. Podstatný je však vliv dalších složek roztoku, především aniontů jako CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> i organických látek. Zejména v případě aniontů byla prokázána rychlá reakce s ·OH radikálem, a jsou proto označovány jako tzv. „radical scavengers“<sup>5</sup>. Ionty různými mechanismy rovněž urychlují rozklad ozonu v roztoku<sup>2</sup>. Pokud se týče přídavku peroxidu vodíku, jeho efekt na celkovou účinnost oxidace kontaminantu nemusí být vždy pozitivní. Peroxid podporuje rozklad ozonu za vzniku radikálů OH. Avšak i pokud je radikálový průběh oxidace kontaminantu žádoucí, jsou reakce ovlivněny koncentracemi dalších látek (především iontů) reagujících s hydroxylovými radikály za vzniku méně reaktivních produktů. Kinetika jednotlivých dílčích reakcí a poměr jednotlivých složek potom způsobuje, že aplikace směsi ozonu a peroxidu může výsledek ovlivnit pozitivně i negativně<sup>1</sup>.

Sledovanými kontaminanty v rámci této studie byly hexachlorcyklohexany, polychlorované bifenoly a tetrachlorethylen. Jejich vlastnosti, izomerové či kongenerové složení, výskyt a informace o toxicitě a škodlivosti pro životní prostředí lze nalézt například v integrovaném registru znečištění<sup>6</sup>.

## Experimentální část

Experimentálně byla sledována oxidace izomerů hexachlorcyklohexanů (HCH), vybraných kongenerů polychlorovaných bifenylů (PCB) a tetrachlorethylenu (PCE) jak v reálných podzemních vodách, tak ve vodě pitné kontaminované uměle. Sledován byl i vliv peroxidu vodíku.

Složení použitých vod ve smyslu obsahu iontů a základních parametrů je uvedeno v tabulce 1. Ze složení použitých vzorků vod je patrné, že významně odlišná je podzemní voda označena jako „1“. Jedná se o vodu z lokality silně kontaminované HCH, která navíc vykazuje významný obsah rozpustěných solí. Naopak podzemní voda „2“, která pochází z lokality kontaminované chlorovanými pesticidy (různými) se složením téměř blíží vodě pitné, i když obsah rozpustěných solí je vyšší. V době odběru vzorku (po deštích) nebyla přítomnost pesticidů prokázána, voda proto sloužila pouze jako matrice pro provedení experimentů po jejím umělé kontaminování.

**Tabulka 1: Složení vod použitých pro experimenty (obsah sledovaných kontaminantů je uveden spolu s příslušnými výsledky v následujících kapitolách).**

Parametr	Pitná voda*	Podzemní voda 1	Podzemní voda 2
Vodivost (mS/m)	37,8	285	71,0
pH	7,77	7,58	7,66
TOC (mg/l)	7,40	63,0	6,0
CHSK <sub>Cr</sub> (mg/l)	< 12	131	< 12
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	52	436	86
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	< 50	547	111
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	92	428	109
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	26	0,06	79
K (mg/l)	4,4	17,6	2,9
Na (mg/l)	12,1	146	22,1
Mg (mg/l)	8	50	18
Ca (mg/l)	50	480	92
Fe (mg/l)	0,0250	0,0068	<0,0020

\* – jedná se o vodu použitou v rámci různých experimentů, jejíž složení může být časem proměnné. Odběr uvedeného vzorku byl proveden po odtočení vody z vodovodu po dobu 5 minut.

V případě pesticidů (HCH) byl vzorek uměle kontaminované pitné vody a podzemní vody 2 připraven před provedením experimentů v laboratoři. Jako zdroj kontaminantu sloužila směs HCH (bílá krystalická fáze) získaná termickou desorpcí z reálného, silně znečištěného materiálu pocházejícího z lokality, ze které byla odebrána podzemní voda 1. Několik krystalků HCH bylo smícháno ve skleněné láhví o objemu

2,5 l s vodou. Láhev byla do druhého dne umístěna na třepačce (pouze lehké míchání). Obsah lahve byl poté filtrován membránovým filtrem o velikosti pórů 0,45 µm, čímž byla vyloučena možnost vnesení případných tuhých částic fáze HCH do experimentů a jejich totálního znehodnocení.

Vzorek pro experimenty s PCB byl připraven jako výluh z reálné kontaminované zeminy sušené při laboratorní teplotě, která byla po jemném mechanickém rozmělnění sítována. Pro další experimenty byla použita frakce menší než 1,6 mm. Uvedený vzorek zeminy sloužil v minulých letech k řešení řady výzkumných projektů v rámci firmy Dekonta a osvědčil se jako dobrá matrice s reálnou kontaminací PCB. Přibližně 20 g zeminy bylo smícháno se 2,5 l pitné vody. Jelikož minulé zkušenosti prokázaly velmi omezenou vyluhovatelnost PCB z dané zeminy, byl k zemině přidán (ještě před nalitím vody) také čistý Delor 103 (dříve používaná technická směs PCB) v množství asi 1 ml. Lahev byla ponechána na třepačce do druhého dne a následně byl výluh filtrován membránovým filtrem (0,45 µm).

V případě PCE byla umělá kontaminace vzorku provedena bezprostředně před experimenty probubláváním vody v laboratorní promývačce dusíkem nasyceným parami PCE, čímž byla zajištěna kontaminace vody bez rizika vzniku mikrokapiček či filmů PCE, což může nastat při přípravě vzorku smícháním fáze PCE s vodou.

K přípravě ozonu byl použit generátor z kyslíku tichým vysokonapěťovým výbojem. Výrobce deklaruje za nastavených parametrů výstupní koncentraci 2 % obj., tzn. asi 40 mg/l při 101,3 KPa a 20 °C. Vlastní analýzou plynu za generátorem však bylo zjištěno, že obsah ozonu se pohybuje jen okolo 12 mg/l (101,3 KPa a 20 °C). V experimentech byl sledován také vliv peroxidu vodíku a hodnota pH.

V případě HCH a PCB byl ozon aplikován do vzorku vody probubláváním fritou po dobu několika minut průtokem 2 l/min. Předběžnými experimenty bylo zjištěno, že doba probublávání v řádu minut poskytuje za daných podmínek podobnou míru nasycení vody ozonem jako při jeho aplikaci Venturiho trubicí, což je plánovaná metoda injektáže při provozní realizaci. Součástí experimentů byl vždy i slepý vzorek sloužící ke zjištění vstupní koncentrace kontaminantu. Analytickou koncovkou byl postup dle normy ČSN EN ISO 6468 s instrumentací (GC-MS) Agilent Technologies 6890 s hmotnostním detektorem 5975. Sledován byl i parametr TOC (celkový organický uhlík) stanovený dle normy ČSN EN 1484 s instrumentací Liqui TOC II, Elementar.

V případě PCE (těkavá látka) bylo nutné při snaze o dostatečně spolehlivé výsledky přistoupit k provedení reakce smícháním roztoku ozonu (v pitné vodě) o známé koncentraci a roztoku PCE v dané vodě. Slepý vzorek (doplňený odstátou pitnou vodou bez ozonu) byl zpracován zcela totožně a sloužil pro zjištění vstupní koncentrace PCE včetně zahrnutí manipulace se vzorkem. Objem vzorku činil 10 ml a objem doplňované vody (resp. roztoku ozonu) rozdíl do objemu vzorkovnice 119 ml. Vzorkovnice byly poté vždy okamžitě uzavřeny krympovacím víčkem s teflonovým septem. Analytickou koncovkou byla GC-MS (Instrumentace Trace GC Ultra – ISQ, Thermo) s následující předúpravou vzorku: 4 ml vzorku byly odebrány automatickou pipetou do 8ml skleněné vialky a automatickou pipetou byly přidány 3 ml n-hexanu. Vialka poté byla uzavřena víčkem s teflonovým septem a směs byla následně intenzivně ručně třepána asi 2 minuty. Po vytřepání se směs nechala 5 min odstát a poté byl automatickou pipetou odebrán 1 ml hexanové frakce do 2ml skleněné vialky, kam bylo přidáno 20 µl vnitřního standardu n-oktanu v n-hexanu (1,05 g/l) a poté byla směs uzavřena víčkem s teflonovým septem a protřepána. 1 µl takto připraveného vzorku byl analyzován pomocí plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. Ke kalibraci odezvy hmotnostního spektrometru byly připraveny kalibrační roztoky PCE v n-hexanu s přídavkem vnitřního standardu o stejně koncentraci jako v případě vzorků.

## Výsledky a diskuse

V tabulkách 2, 3 a 4 jsou uvedeny typické příklady dosažených výsledků pro HCH, PCB a PCE. Nad výsledky je možné poměrně široce debatovat a poskytnout podrobný odborný rozklad, což by patrně bylo rozsahem nad rámec adekvátního rozsahu článku. Shrňme proto jen základní a klíčové poznatky.

Z hlediska HCH bylo zjištěno, že může být ozonem účinně odbouráván (všechny isomery), avšak byl potvrzen silný vliv celkového složení vody. V pitné vodě a podzemní vodě 2 byla účinnost odbourání HCH při ozonizaci v řádu minut značná. V praxi by ji patrně bylo možné dále zvýšit na potřebnou úroveň delší aplikací ozonu, resp. při injektáži ozonu Venturiho trubicí nasazením výkonnějšího generátoru ozonu nebo opakovanou injektáží (například plynu odděleného ze směsi po průchodu první trubicí). Zároveň byl relativně přesvědčivě prokázán nulový, resp. naopak negativní vliv přídavku peroxidu vodíku. V případě

podzemní vody 1 byla účinnost nasazení ozonu na odbourání HCH neprokazatelná, výsledky stanovení HCH se většinou nacházejí uvnitř intervalu nejistoty stanovení (20 %) a účinné snížení koncentrace kontaminace nebylo zjištěno. Je to patrně důsledkem složení vody s vysokým obsahem anorganických solí nežádoucím způsobem měnících reakční cesty radikálových reakcí. Zbývá podotknout, že s podzemní vodou 1 bylo provedeno několik dalších testů (mnohem delší doba aplikace ozonu, úprava pH), avšak s podobně negativním výsledkem.

U experimentů sledujících oxidaci PCB bylo zjištěno, že peroxid vodíku i v tomto případě vykazuje spíše negativní vliv, i když zbytkové koncentrace PCB po jeho použití byly pouze cca 1 % vstupního obsahu. Bez použití peroxidu vodíku ovšem byly všechny sledované kongenery pod mezí stanovitelnosti, a to i v případě aplikace ozonu pouze 2 minuty. Výsledky jsou proto pro danou matrici založenou na pitné vodě pozitivní. Co do obsahu rozpuštěných solí se nelze domnívat, že by přítomnost relativně menšího množství zeminy během přípravy vzorku vody zvýšila jejich obsah (rozpuštěním minerálů). Pro silně zasolené vody samozřejmě zřejmě nelze, stejně jako u HCH, takto příznivé výsledky očekávat.

**Tabulka 2: Výsledky experimentů sledujících reaktivitu ozonu s pesticidy (pitná voda a podzemní voda 1 a 2). Podtržený řádek označuje vstupní vzorek probublávaný pouze čistým kyslíkem (slepý pokus);  $C_m$  – hmotnostní koncentrace**

Doba probublávání (s)	$C_m$ (peroxid vodíku) (mg/l)	$C_m$ (hexachlorcyklohexan, HCH) ( $\mu\text{g/l}$ )					pH	TOC (mg/l)	
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\varepsilon$			
matrice: pitná voda									
180 (O <sub>2</sub> )	–	740	108	665	983	34	7,45	6,96	
120 (O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	–	286	24	136	238	11	7,51	5,64	
240 (O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	–	247	14	97	140	7	7,59	5,1	
120 (O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	64,4	421	52	340	488	19	7,46	6,29	
240 (O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	70,3	328	34	245	344	15	7,53	5,65	
matrice: podzemní voda 1									
120 (O <sub>2</sub> )	–	326	79	13	97	38	7,03	85,1	
100 (O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	–	287	65	9	72	30	6,93	84,4	
180 (O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	–	320	64	10	84	36	6,99	82,3	
100 (O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	34,8	309	54	10	69	34	7,05	91,2	
180 (O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	34,7	258	48	7	52	28	7,16	89,4	
240 (O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	34,8	325	52	9	65	34	7,30	89,9	
matrice: podzemní voda 2									
180 (O <sub>2</sub> )	–	319	70	240	299	13	8,27	< 5	
120 (O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	–	83	8	31	46	4	8,14	< 5	
240 (O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	–	137	15	70	102	6	8,09	< 5	
120 (O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	67,2	176	24	116	167	8	8,17	< 5	
240 (O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	66,7	104	16	61	83	7	8,13	< 5	

**Tabulka 3: Výsledky testu reaktivity PCB s ozonem ( $\Sigma$  PCB = suma 7 indikátorových kongenerů dle normy: 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180; ve vstupu byl detekován pouze kongener 28, minimálně pak 52, další byly pod mezí stanovitelnosti); Podtržený řádek označuje vstupní vzorek probublávaný pouze čistým kyslíkem (slepý pokus);  $C_m$  – hmotnostní koncentrace**

Doba probublávání (s)	$C_m$ (peroxid vodíku) (mg/l)	Σ PCB ( $\mu\text{g/l}$ )	pH	TOC (mg/l)
180 (O <sub>2</sub> )	–	14,72	7,46	8,26
120 (O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	–	< 0,03	7,45	6,05
300 (O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	–	< 0,03	7,41	5,33
120 (O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	66,7	0,156	7,47	10,6
300 (O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> )	66,7	0,102	7,47	6,23
180 (O <sub>2</sub> )	66,7	12,89	7,68	6,59

Posledním testovaným kontaminantem byl tetrachlorethylen. I v tomto případě byly zaznamenány velmi příznivé výsledky pro pitnou vodu a podzemní vodu 2. Určitý prokazatelný pokles koncentrace byl prokázán i u podzemní vody 1, ovšem podstatně méně významný. Rozklad PCE byl dle očekávání provázen poklesem pH daným uvolněnými chloridy, přičemž pokles byl větší u případů, kde došlo k významnějšímu odbourání PCE. Pozitivní vliv peroxidu vodíku nebyl v žádném z případů zjištěn. Dále je patrné, že úbytek PCE koreluje i se spotřebou ozonu na jeho oxidaci vypočítanou z bilance, která se u podzemní vody 2 pohybovala mezi na úrovni 38 % a u vody 1 pouze kolem 15 %, navíc vyšší procentuální spotřeba ozonu na oxidaci PCE u vody 2 nastala i přes vyšší počáteční koncentraci ozonu. Bylo by možné namítnout, že pozitivnější výsledky dosažené pro podzemní vodu 2 mohou být právě důsledkem nezanedbatelně vyšší vstupní koncentrace ozonu. Molární poměr dávky ozonu vůči PCE činil v případě vody 1 zhruba 0,5 a v případě vody 2 asi 0,8. Rozdíl v množství odbouraného PCE se však liší přibližně třínásobně. Ozon byl proto v podzemní vodě 1 rozkládán zřejmě ve větší míře vedlejšími reakcemi (nikoli kýzenou oxidací PCE). Důležité je připomenout, že vzorky byly ve všech případech významně naředěny pitnou vodou sycenou ozonem. Výsledky pro PCE jsou sice vzájemně srovnatelné, ale nebylo by korektní je přímo interpretovat do reálných podmínek. Lze mít však téměř jistotu, že u vod s vyšším obsahem rozpuštěných solí by ani v případě PCE nebyla ozonizace efektivní – v případě podzemní vody 1 nestačilo ani její cca 12-ti násobné naředění k dosažení dostatečné účinnosti (srovnáme-li výsledek například s pitnou vodou).

**Tabulka 4: Výsledky testů reaktivity PCE s ozonem;  $C_m$  – hmotnostní koncentrace**

Dávka peroxidu vodíku (mg/l)	$C_m$ (PCE) (mg/l)	pH	Spotřeba ozonu na oxidaci PCE (%)
pitná voda ( $C_{m0(PCE)} = 18,6 \text{ mg/l}$ ; $C_{m0(O_3)} = 4,80 \text{ mg/l}$ ; $pH_0 = 8,3 \pm 0,1$ )			
4,1	7,3	6,99	
2,8	7,2	6,96	
1,4	7,2	6,96	
0	7,1	6,94	48
podzemní voda 1 ( $C_{m0(PCE)} = 12,6 \text{ mg/l}$ ; $C_{m0(O_3)} = 3,05 \text{ mg/l}$ ; $pH_0 = 8,3 \pm 0,1$ )			
3,6	10	7,45	
2,4	10,4	7,43	
1,2	10,1	7,45	
0	9,7	7,48	15
podzemní voda 2 ( $C_{m0(PCE)} = 13,9 \text{ mg/l}$ ; $C_{m0(O_3)} = 4,78 \text{ mg/l}$ ; $pH_0 = 8,5 \pm 0,1$ )			
3,2	4,7	7,21	
2,2	4,9	7,17	
1,1	4,7	7,19	
0	4,3	7,17	38

## Závěry

Laboratorně byla prokázána dobrá účinnost ozonu při oxidaci perzistentních kontaminantů (HCH, PCB) i těkavých chlorovaných uhlovodíků (PCE), avšak u vod s vyšším obsahem solí účinnost dramaticky klesá. Bohužel je velmi složité blíže specifikovat či kvantifikovat, které ionty a v jaké koncentraci již proces významně inhibují (ani na základě literárních informací), a proto se nelze vyhnout laboratorním testům s jakoukoli kontaminovanou vodou, u které se o ozonizaci uvažuje. Jejich metodika je k dispozici. V literatuře popisovaný možný velmi pozitivní vliv přídavku peroxidu vodíku nebyl v žádném z případů prokázán, ačkoli jeho dávky byly blízko hodnotám uváděným jako optimální.

Ozonizace může být zajímavou a za určitých okolností velmi efektivní metodou čistění kontaminovaných podzemních vod. Další informace včetně ekonomických dat poskytnou plánované pilotní aplikace s injektáží ozonu do vody Venturiho trubicí.

## Poděkování

Tento příspěvek byl realizován za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu (ev. č. FR-TI3\_678). Za poskytnutí podpory děkujeme.

## Literatura

1. Huling S.G., Pivetz B.E.: In-situ Chemical Oxidation, Engineering Issue, US EPA (2006) [dostupné on-line na [www.epa.gov](http://www.epa.gov), 21. 8. 2012].
2. Kong S.H. et al.: Ozone Kinetics and Diesel Decomposition by Ozonation in Groundwater, Korean J. Chem. Eng. 20 (2), 293 (2003).
3. Glaze W.H., Kang J.W.: Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semibatch Reactor, Ind.Eng.Chem.Res. 28, 1573 (1989).
4. Siagrist at al.: In-situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation, Springer Science + Business Media, LLC, 197 (2011).
5. Chelme-Ayala et al.: Oxidation kinetics of two pesticides in natural waters by ozonation and ozone combined with hydrogen peroxide, Water Res. 45, 2517 (2011).
6. Integrovaný registr znečištění na stránkách [www.irz.cz](http://www.irz.cz), odkaz „látky v IRZ“ [dostupné on-line na <http://www.irz.cz/node/20#seznam>, 27. 8. 2012].

## Ozone Application for Removal of Persistent Pollutants from Contaminated Groundwater

**Marek Svab**

Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 160 00 Praha 6;  
Dekonta, a.s., Dřetovice, 273 42 Stehelčeves, e-mail: [svab@dekonta.cz](mailto:svab@dekonta.cz),

### Summary

This contribution relates to an assessment of ozone efficiency for groundwater treatment by means of the chemical oxidation. Although ozonation can be effectively used in the field of the drinking water production, its efficiency for groundwater treatment can be strongly influenced by the water composition. In our study, we examined two different groundwater samples from contaminated sites in the Czech Republic. Ozone application was tested in order to remove persistent pollutants (hexachlorocyclohexanes and polychlorinated biphenyls) and chlorinated volatile pollutant (tetrachloroethylene). With respects to the different contaminants behaviour, we used various methodologies for the experiments: mixing of the solutions of contaminant and ozone and bubbling of ozone into the sample. The results indicate that ozone itself, thanks to its really strong oxidizing potential, can effectively and quickly oxidize all tested contaminants. However, influence of the water composition was confirmed as well. For example, although hexachlorocyclohexanes was effectively degraded in drinking water, there was no effect of ozonation in case of sample of real contaminated groundwater with high salinity. Similar results were achieved for tetrachloroethylene. It confirms the assumption that application of the ozone for particular groundwater treatment needs preliminary (relatively simple) laboratory tests whether it might be efficient or not.

**Keywords:** Ozonation, remediation, groundwater, chemical oxidation, organic halogenderivatives

Týden vědy, výzkumu a inovací v Jeseníkách

15. - 19. 4. 2013

Kouty nad Desnou, hotel Dlouhé stráně

**APROCHEM 2013**

 **OZE 2012**

**ODPADOVÉ  
FÓRUM 2013**

Na všech třech akcích bude možnost doprovodné technické výstavy, firemních prezentací na CD-ROM a v tištěných materiálech, případně prezentace logo v prostorách akce. Účastník s plnou registrací na jedné z konferencí se může podle zájmu zúčastnit ostatních akcí volně. Sledujte informace na webu. Informujte své spolupracovníky a kolegy. Zveme Vás k účasti a těšíme se na opětné setkání.

**22. chemicko-technologická konference s mezinárodní účastí**

15.-17. dubna 2013

- technologie
- ropa
- petrochemie
- polymery
- bezpečnost
- prostředí



**APROCHEM 2013 • PCHE**

Na Dračkách 13, 162 00, Praha 6  
Tel./Fax: 220 518 698, M.: 607 671 866  
[pche@csvts.cz](mailto:pche@csvts.cz)  
[www.aprochem.cz](http://www.aprochem.cz)

**4. ročník odborné konference Výsledky výzkumu, vývoje a inovací pro obnovitelné zdroje energie**

17.-19. dubna 2013

- větrná, vodní a geotermální energie
- energeticky úsporná opatření
- alternativní paliva
- tepelná čerpadla
- biomasa a bioplán
- palivové články
- jaderná fúze
- fotovoltaika
- kogenerace
- smart grid

**CEMC - České ekologické manažerské centrum**

28. pluku 524/25, 101 00 Praha 10, Tel.: 274 784 447, Fax: 274 775 869

[info@oze2013.cz](mailto:info@oze2013.cz)  
[www.oze2013.cz](http://www.oze2013.cz)

**8. ročník symposia**

Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství

17.-19. dubna 2013

- systémové otázky odpadového hospodářství
- materiálové využití odpadů
- energetické využití odpadů
- biodegradabilní odpady
- nebezpečné odpady
- stavební a minerální odpady
- sanace ekologických zátěží
- kapalné odpady
- odpadní plyny a čištění spalin

[symposium@cemc.cz](mailto:symposium@cemc.cz)  
[www.odpadoveforum.cz](http://www.odpadoveforum.cz)

## BRIEF INFORMATION

The tradition of annually held conferences APROCHEM - Chemical Process Progress, Environment and Safety was created 1991. Odpadové Fórum - Waste Forum joined 2006 and OZE Conference - Renewable Energy Sources in 2010.

The three conferences are traditionally held mutually within one April week - the coming one 15. - 19. 4. 2013. Venue Kouty nad Desnou, Moravian Mountains Jeseníky, Hotel Dlouhé Stráně. Foreign participants are invited and welcomed. Paper presentation in Czech, Slovak or English.

Paper Applications are requested before 15. 1. 2013. Paper Full Texts before 15. 3. 2013. 2nd Circular - Invitation for Participation, Registration and Program will be available in February on web. Applications for participation will be expected before 31. 3. 2013. Paper full texts will be edited on CD ROM, Exhibition booths and advertising opportunities on request available. Registration in one of the conferences authorize the Participant to join other events free. Usual attendance of events 210 - 150 - 60 participants and 120 - 80 - 30 papers. Standard Registration Fee 160 EUR. Other information and contacts see above. We are looking forward to welcome you in Jeseníky.