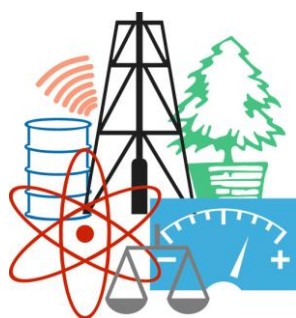


WASTE FORUM



RECENZOVANÝ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE
PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ

ROČNÍK 2013

číslo 3
strana 136 – 185

Patron čísla

Týden výzkumu a inovací pro praxi 2014

23. – 25. 4. 2014, Hustopeče u Brna

tvip@cemc.cz, www.tvip.cz

OBSAH

Úvodní slovo šéfredaktora	138
Pro autory	138
Vlastnosti recyklovaného papíra	139
Characteristics of recycled paper <i>Iveta ČABALOVÁ</i>	
Inovovaná metoda solidifikace radioaktivních kalů s ohledem na zvýšení bezpečnosti při jejich zpracování	149
Innovated method of solidification of radioactive sludges taking into account the safety improvement during processing <i>Štěpán SVOBODA, Lukáš GRIČ, Josef SÜSSMILCH, Petr FABIÁN</i>	
Mapování siloxanů v procesu tvorby kalového plynu	156
Mapping of siloxanes in biogas production process <i>Alice PROCHÁZKOVÁ, Barbora MIKLOVÁ</i>	
Utilization od variol barium compounds as sulfates remover	164
Spôsoby znižovania obsahu síranov pomocou rôznych zlúčenín bária <i>Tomislav ŠPALDON, Jozef HANČULÁK, Oľga ŠESTINOVÁ, Lenka FINDORÁKOVÁ, Tomáš KURBEL</i>	
The use of migration tests in constructed wetlands	170
Využití migračních zkoušek v kořenových čistírnách odpadních vod <i>Pavel ŠIMEK, Ivan LANDA, Marek MERHAUT, Andrea Juanola FREIXAS</i>	
Potenciálne využitie oxidu titaničitého ako adsorbenta farbív	179
Potential use of titanium oxide as absorbent of pigments <i>Renata HODOSSYOVÁ, Eva CHMIELEWSKÁ, Jana DONOVALOVÁ</i>	
Týden výzkumu a inovací pro praxi 2014	185

WASTE FORUM – recenzovaný časopis pro výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství

ISSN: 1804-0195; www.WasteForum.cz. Vychází čtvrtletně.

Časopis je na Seznamu neimpaktovaných recenzovaných periodik vydávaných v ČR.

Ročník 2013, číslo 3

Vydavatel: CEMC – České ekologické manažerské centrum, IČO: 45249741, www.cemc.cz

Adresa redakce: CEMC, ul. 28. pluku 25, 100 00 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

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 Bednařík, CSc.

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 7. 2013. **Vychází:** 20. 9 2013



Úvodní slovo šéfredaktora

Rada pro vědu, výzkum a inovace se rozhodla Seznam neimpaktovaných recenzovaných periodik vydávaných v ČR platný do roku 2012 aktualizovat. Mne jako šéfredaktora, ani CEMC coby vydavatele v této záležitosti nikdo nekontaktoval, přestože kontakt mají. Naštěstí jsem na to byl upozorněn některými členy redakční rady. Přestože bylo na vyplnění příslušného dotazníku velmi málo času, stihnul jsem to.

Pro vystavení nového Seznamu byl termín v červnu 2013, ale ani začátkem září nový Seznam vystaven nebyl. Podle obsahu dotazníku (byl méně přísný než ten předchozí) by s umístěním tohoto časopisu v novém seznamu neměl být problém.

V souvislosti s redakční prací (nejen pro WASTE FORUM) mne již dlouho trápí obliba lidí ve hře na „mrtvého brouka“. Jsou mezi nimi lidé, kteří vzývají zásadu „kdo neurguje, nepotřebuje“. Na jednu stranu je chápu, šetří si tím práci, ale stejně je pro to nemám rád, protože kvůli nim občas s urgencí obtěžuji i ty, u kterých by to nebylo potřeba.

Koho ovšem nechápu, jsou ti, kteří při oslovení například s žádostí o recenzi s tím nemají problém, ale nedají mi to vědět, přestože ve své žádosti je o to výslovně prosím (tučným a červeným písmem)! A já potom nevím, jestli má žádost vůbec došla, jestli nejsou někde pryč... Zbytečně je potom urguji a přitom se dozvím, že už to mají skoro hotové.

Ve WASTE FORUM vycházejí i příspěvky, které byly předtím prezentovány na sympoziu ODPADOVÉ FÓRUM. Pro příští ročník, který se bude konat 23. – 25. 4. 2014 v Hustopečích u Brna, chystáme změnu. K této příležitosti bude připraveno samostatné číslo WASTE FORUM, kam budou zařazeny všechny příspěvky ze symposia, jejichž autoři o to požádají a které splní formální požadavky redakce.

Ondřej Procházka

Pro autory

České ekologické manažerské centrum (CEMC) na vydávání časopisu WASTE FORUM nedostává žádnou podporu z veřejných zdrojů. Proto je časopis vydáván pouze v elektronické podobě a čísla jsou zveřejňována na volně přístupných internetových stránkách www.WasteForum.cz.

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

Publikační jazyk je čeština, slovenština a angličtina, přičemž ve snaze, aby se časopis WASTE FORUM 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, kontakty a abstrakt v českém či slovenském jazyce, přičemž rozsah souhrnu není shora nijak omezen. U článků v českém či slovenském jazyce je samozřejmou součástí název, kontakty a souhrn v anglickém jazyce.

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 atd.), 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.

Uzávěrka dalšího čísla časopisu WASTE FORUM je 8. října 2013, další pak 8. ledna 2014.

Vlastnosti recyklovaného papiera

Iveta ČABALOVÁ

*Katedra chémie a chemických technológií, Drevárska fakulta, Technická univerzita vo Zvolene, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen
e-mail: cabalova@tuzvo.sk*

Súhrn

Cieľom tejto práce bolo študovať a priniesť hlbšie poznatky o vplyve teploty sušenia a počtu recyklácií na kvalitu vlákien a papiera z nich vyrobeného, čiže zaoberať sa vplyvom teploty a jednoduchej recyklácie na vybrané papierenské vlastnosti buničiny vrátane ich vzhľadového charakteru. Bielená buničina bola vyrobená sulfátovým postupom zo zmesi ihličnatých drevín. V podstate išlo o skúmanie fyzikálno-chemického vplyvu na nízkovýťažkovú vlákninu pri jej osemnásobnej recyklácii, alebo starnutie vlákniny sprevádzané chemickými a chemicko-štrukturálnymi zmenami. Starnutie vlákniny je vyvolané pôsobením rôznych vplyvov, chemických, fotochemických, biochemických, rádiochemických, alebo ich kombináciou na vlákninu a nemusí byť vždy vyvolané len recykláciou papiera. Z pohľadu sledovaných vlastností najväčšie zmeny nastali po 5. recyklácii, kde došlo k poklesu mechanickej pevnosti (predovšetkým indexu dotrhnutia) hárkov papiera pri všetkých sledovaných teplotách sušenia. Dôvodom tohto poklesu bolo ukončenie vonkajšej fibrilácie a začiatok vnútornej fibrilácie vlákien.

Kľúčové slová: recyklácia papiera, tržná dĺžka, index dotrhnutia, belosť, opacita, polymerizačný stupeň

Úvod

Recyklovanie papiera nie je nová technológia. Stala sa komerčným návrhom od Matyáša Koopsa, ktorý v roku 1826 zaviedol Neckingerov mlyn. Ten vyrábal biely papier z tlačenej zberovej papiera. V tomto prípade však nebol sledovaný vplyv recyklovaných vlákien na vlastnosti hárkov papiera až do roku 1960. V sedemdesiatych rokoch 20. storočia bolo vykonané množstvo výskumných prác s cieľom zistiť vplyvy recyklovaných vlákien na vlastnosti papierov a príčiny ich vzniku^{1,2}. Koncom osemdesiatych a začiatkom deväťdesiatych rokov 20. storočia sa otázky recyklovania v rozvinutých krajinách, v povedomí ľudí, objavili ešte intenzívnejšie vďaka vysokej cene skládkovania odpadov. Vedci sa od 70. rokov intenzívne venujú sledovaniu vplyvu recyklovaných vlákien na vlastnosti papierov³.

Recyklácia papiera, zjednodušene, znamená opakované rozvlákňovanie, mletie a sušenie, pričom dochádza ku zmene mechanických vlastností sekundárnej vlákniny, ku zmene chemického zloženia vlákien, mení sa aj polymerizačný stupeň polysacharidických zložiek buničiny, hlavne celulózy, ich nadmolekulovej štruktúry, morfolologickej štruktúry vláknitých útvarov, zmena rozsahu a úrovne medzivláknových väzieb a pod. Príčinou uvedených zmien je starnutie vlákien pri recyklácii a výrobe papiera, hlavne jej sušiaci proces. Recyklácia buničínových vlákien vplyva aj na relatívnu molekulovú hmotnosť celulózy a jej polydisperzitu. Tieto údaje sa dajú získať pomocou viskozimetrie alebo gélovej permeačnej chromatografie⁴⁻⁸.

Medzi základné zmeny vlákien pri mletí patrí ich krátenie, ku ktorému dochádza v ktoromkoľvek mieste pod ľubovoľným uhlom naprieč vlákna podľa zaťaženia, ale najčastejšie v tzv. slabých miestach. Druhým účinkom je vonkajšia fibrilácia a odlupovanie fibríl z povrchu, ktoré čiastočne alebo úplne postihne primárnu stenu a vonkajšie vrstvy sekundárnej steny. Súčasne sa uvoľňujú na vonkajších povrchoch fibrily, mikrofibrily, nanofibrily až makromolekuly celulózy a hemicelulózy. V niektorých prípadoch sa fibrily odlúpia z vonkajšieho povrchu ako plošný útvar. Tretím hlavným účinkom je uvoľňovanie a rozrušovanie bunkovej steny spojené so silným napučíavaním-interná fibrilácia a delaminácia (koaxiálne štiepenie v strednej vrstve sekundárnej steny)^{9,10}.

Niektoré mechanické vlastnosti papiera (pevnosť v ťahu, Scottova väzobná pevnosť) sú významne ovplyvňované vnútornou (internou) fibriláciou a tento vplyv je výraznejší v spojitosti s vonkajšou (externou) fibriláciou¹¹. Delaminácia spôsobuje zvýšenú penetráciu vody do bunkovej steny

a plastifikáciu vlákna a dáva im spôsobilosť pre kolaps a kontakt pre medzivláknovú väzbu. Dokázalo sa, že pri hlbokom mletí deštrukcia nadmolekulovej štruktúry vlákien pokračuje až po uvoľnenie makromolekúl.

Popri týchto hlavných účinkoch pre zmeny vlákien pri mletí prebiehajú aj vedľajšie účinky. Prvým z nich je vznik jemného podielu¹² – vzniká v dôsledku krátenia a vonkajšej fibrilácii. Jemný podiel je dôležitým komponentom v procese výroby papiera. V konečnom dôsledku ovplyvňuje mechanické a optické vlastnosti papiera a odvodňovaciu schopnosť papieroviny¹³. Obzvlášť náchylné na tvorbu jemného podielu sú dreňové bunky. Druhým účinkom je kompresia v smere osi vlákna a treťou je predĺženie v smere osi, ktoré môže vyústiť v pretrhnutie. Štvrtou zmenou je zvlnenie vlákien ako dôsledok kompresie, sploštenia a skrúcania vlákien¹⁴.

Základné vlastnosti pôvodných mokrých vlákien sa v procese sušenia buničiny menia a procesom rozvlákňovania a mletia v papierni sa regenerujú neúplne. Viaceré vlastnosti vlákien sa menia nevratne a hĺbka zmien závisí od počtu cyklov použitia vlákien.

Pri optimálnom využití sekundárnych vlákien je potrebné brať do úvahy ich zmenené vlastnosti pri opakovanom použití. Avšak opakované mletie a sušenie vo viacerých výrobných cykloch má za následok postupný pokles napučiavacej schopnosti, ktorá podmieňuje väzbovú schopnosť vlákien. Zníženie väzbovej schopnosti a pevnostných vlastností prináša so sebou zlepšenie niektorých úžitkových vlastností. Medzi ne patrí zvýšená rýchlosť odvodnenia a sušenia, priepustnosť vzduchu a pijavých schopností papiera, zlepšenie rozptylu svetla a opacity a zlepšenie rozmerovej stálosti papiera.

Počas sušenia a recyklácie dochádza k deštrukcii vlákien, pričom mnohé zmeny v štruktúre buniek sú nevratné. Recyklácia spôsobuje rohovatenie bunkových stien vlákien, čo má za následok zhoršenie niektorých vlastností buničín^{15,16}. Rohovatenie je charakterizované stvrdnutím bunkovej steny, čím dochádza k znížovaniu väzobného potenciálu¹⁷.

Je dôležité pochopiť straty väzobnej pevnosti sušených chemických vlákien. Dang et al.¹⁸ rohovatenie charakterizoval ako percentuálnu redukciu schopnosti zadržiavať vodu (WRV-Watter Retention Value) v buničine pri odvodňovaní. Rohovatenie nastane v základe bunkových stien buničínových vlákien. Počas sušenia prischnú delaminované časti stien vlákien, celulóзовých mikrofibríl. Formujú sa tiež vodíkové väzby medzi týmito lamelami. Nastane tiež reorientácia a lepšie zoskupenie mikrofibríl. Všetko toto spôsobuje intenzívnu väzobnú štruktúru. Zvyšky štruktúry bunkových stien sú viac odolné voči delaminácii, pretože niektoré vodíkové väzby sa neobnovia. Celé vlákno je tuhšie a viac krehkejšie¹⁹. Podľa niektorých nových štúdií^{20,21} deštrukcia neznamena zvýšenie kryštalinity celulózy, ale stupeň rozkladu hemicelulóz v bunkových stenách.

Cieľom tejto práce bolo sledovať zmeny vybraných mechanických a fyzikálno-chemických charakteristík v procese osemnásobnej recyklácie pri troch teplotách sušenia buničínových vlákien (80, 100 a 120 °C).

Experimentálna časť

Pôvodná bielená buničina bola zhotovená zo zmesi ihličnatých drevín (90 % smreka) a odvarená sulfátovým postupom v podniku na výrobu papiera. Podmienky experimentu z pohľadu úpravy vlákien simulovali proces výroby papiera, pričom sa začalo od pôvodných vlákien, ktoré boli následne 8-krát recyklované.

Celý proces výroby a spracovania vlákien pozostával z rozvláknenia (STN EN 5263)²², mletia na cca 30 °SR (STN ISO 5264 – 2)²³, stanovenia stupňa mletia (STN ISO 5267 – 1)²⁴ a konvenčného sušenia vyhotovených hárkov papiera pri teplotách 80, 100 a 120 °C.

Potom nasledovalo stanovenie vlastností vlákien:

- Tržnej dĺžky podľa STN 50 0340²⁵
- Indexu dotrhnutia podľa STN ISO 1974 (50 0348)²⁶
- Belosti podľa STN ISO 3688 (50 0240)²⁷
- Opacity podľa STN ISO 50 0318²⁸

U mechanických a optických charakteristík bolo uskutočnených 30 meraní.

- Mólových hmotností celulózy, PPS (priemerného polymerizačného stupňa) a PD (polydisperzity) metódou GPC-CTC (gélovej permeačnej chromatografie trikarbanilátov celulózy) podľa Kačíka a Kačíkovej²⁹.

Výsledky a diskusia

V procese mletia dochádza, v dôsledku vonkajšej fibrilácie buničinových vlákien, k zväčšeniu ich aktívneho povrchu, čo má za následok zväčšenie väzbovosti a zvýšenie pevnosti papiera, čo sa prejavilo najmä po prvom mletí (**tabuľka 1**) zvýšením **tržnej dĺžky** hárkov papiera.

Tabuľka 1: Vplyv počtu recyklácie na tržnú dĺžku (km) papiera pre rôzne teploty sušenia
Table 1: The influence of recycling number on breaking length (km) of paper for different drying temperatures

Teplota °C	Nemletá buničina	Mletá buničina	1	2	3	4	5	6	7	8
80	1,63	8,32	6,31	6,30	5,73	5,69	5,36	4,91	5,01	4,98
100	1,45	9,12	7,09	6,52	5,35	4,98	4,26	4,44	4,22	3,99
120	1,39	8,35	6,00	4,87	4,24	4,23	4,02	3,99	4,04	3,65

Najvyššia hodnota tržnej dĺžky bola, u nemletej buničiny, nameraná pri teplote sušenia hárkov 80 °C. Nárast hodnoty sledovanej mechanickej pevnosti vplyvom mletia bol 5-násobný pri teplote 80 °C, šesťnásobný pri teplotách 100 °C a 120 °C. V ďalšom procese recyklácie sa pevnosť znižovala pravdepodobne v dôsledku krátenia a uvoľňovania fibrilovaných častí vlákien. Zatiaľ čo hodnota tržnej dĺžky buničiny sušenej pri 80 °C klesla po 8. recyklácii o 40,1 %, tržná dĺžka buničiny sušenej pri teplotách 100 °C a 120 °C klesla až o cca 56 % vzhľadom k 0. recyklácii. Tieto výsledky sú porovnateľné s poklesom tržných dĺžok uvádzaných v literatúre, kde sledovali 8-násobnú recykláciu listnáčovej buničiny a pokles tejto pevnosti pri teplote 80 °C bol o 47 % a pri teplote 120 °C o 68 %³⁰.

Závislosť tržnej dĺžky hárkov papiera od počtu recyklácií pri teplote sušenia 120 °C mala v celom rozsahu sledovanej 8-násobnej recyklácii klesajúci charakter, pričom sa jej hodnoty v posledných štyroch recykláciách výrazne nezmenili.

Z porovnania tržných dĺžok nameraných pri rôznych teplotách sušenia hárkov papiera možno konštatovať, že od tretej recyklácie boli dosiahnuté najväčšie hodnoty tržnej dĺžky pri teplote sušenia 80 °C, lebo podmienky sušenia boli šetrnejšie. Buničina sušená pri teplote 120 °C mala najnižšie hodnoty tržných dĺžok v priebehu celého recyklačného procesu.

Ďalším sledovaným parametrom charakterizujúcim pevnostné vlastnosti buničinových hárkov bol **index dotrhnutia (tabuľka 2)**. Podobne ako pri tržnej dĺžke prvým mletím sa významne zvýšili hodnoty tejto pevnosti pri všetkých troch teplotách.

Po piatej recyklácii sme zaznamenali pokles indexov dotrhnutia buničiny pri všetkých troch teplotách, pričom zníženie hodnôt predstavovalo 7 až 9 %. Na začiatku procesu spracovania buničiny sú povrchy vlákien hladké. Účinkom mletia dôjde k fibrilácii vonkajšej vrstvy bunkových stien, čo spôsobí, že sa vytvoria jednak mechanické (splštenie vlákien) a tiež chemické väzby medzi vláknami. Toho dôsledkom je zvýšenie pevnosti papiera. Opakované mletie a sušenie spôsobí, že okrem pokračujúcej fibrilácie tejto vrstvy bunkovej steny, dochádza k postupnému odlupovaniu fibríl. Práve pokles sledovanej mechanickej vlastnosti po piatej recyklácii mohol byť spôsobený tým, že došlo k odlúčeniu vrchnej vrstvy bunkovej steny, čím sa odokryla ďalšia, ešte nefibrilovaná vrstva. Pokračujúcim mletím sa aj táto fibrillovala, čím možno vysvetliť nárast indexov dotrhnutí po šiestej recyklácii. Tento efekt možno pozorovať pri oboch sledovaných pevnostných vlastnostiach. Tabuľky hladín významnosti **p** pre **Duncanov test** poukázali na štatisticky veľký význam piatej recyklácie v porovnaní so šiestou pri všetkých troch sledovaných teplotách sušenia³¹. Pri teplote 100 °C sa ako významné javia prvé dva stupne mletia a ostatné

recyklácie sú z pohľadu štatistiky nevýznamné. Významná je len, podobne ako pri teplote 80 °C, šiesta recyklácia, kedy došlo k zvýšeniu sledovanej charakteristiky o 10,7 %.

Tabuľka 2: Vplyv počtu recyklácií na index dotrhnutia ($mN \cdot m^2/g$) papiera pre rôzne teploty sušenia
Table 2: The influence of recycling number on tear index ($mN \cdot m^2/g$) of paper for different drying temperatures

Teplota °C	Nemletá buničina	Mletá buničina	1	2	3	4	5	6	7	8
80	1,57	2,13	2,45	2,69	2,78	2,78	2,53	3,10	2,65	2,66
100	1,51	2,21	2,32	2,61	2,72	2,88	2,68	2,95	2,83	2,66
120	1,44	2,13	2,53	2,73	2,83	2,86	2,65	3,10	2,70	2,72

Belosť je vyjadrením schopnosti látky difúzne odrážať dopadajúci svetelný tok za stanovených podmienok sa v procese recyklácie vyhodnocovala v každom stupni recyklácie.

Z **tabuľky 3** vyplýva negatívny vplyv zvýšenej teploty sušenia na belosť buničín, pričom pri najvyššej teplote sušenia (120 °C) boli stanovené v celej oblasti 8-násobnej recyklácie nižšie belosti. Po prvom mletí vlákien (0. recyklácia) bol zaznamenaný pokles belosti pri všetkých troch teplotách sušenia (hodnota belosti hárkov z pôvodnej buničiny bola 83,45 % MgO), čo súvisí so zmenou povrchu vlákien v dôsledku fibrilácie a krátenia vlákien, nakoľko na každom rozhraní tuhá látka – vzduch dochádza k odrazu a lomu svetelných lúčov³². Tieto výsledky dobre korešpondujú s výsledkami, ktoré vo svojej práci uvádzajú Geffertová et al.³⁰, kde sledovali 8-násobnú recykláciu, ale listnáčových vlákien sušených pri teplotách 80 a 120 °C, pričom trend poklesu belosti vo viacerých cykloch recyklácie bolo podobný.

Tabuľka 3: Vplyv počtu recyklácií na belosť papiera (% MgO) pre rôzne teploty sušenia
Table 3: The influence of recycling number on brightness of paper (% MgO) for different drying temperatures

Teplota °C	Nemletá buničina	Mletá buničina	1	2	3	4	5	6	7	8
80	83,8	80,0	82,2	82,8	82,5	82,4	82,0	82,4	82,5	82,6
100	83,4	81,0	81,8	81,8	82,9	82,4	82,8	82,5	82,3	82,4
120	83,2	79,8	80,6	80,5	81,3	81,2	81,3	81,1	81,1	80,7

Opacita hárkov buničiny sušených pri všetkých troch teplotách bola po 0. recyklácii o cca 10 % nižšia ako opacita hárkov vyrobených z pôvodnej buničiny (72,38 %).

Tabuľka 4: Vplyv počtu recyklácií na opacitu papiera (% MgO) pre rôzne teploty sušenia
Table 4: The influence of recycling number on opacity of paper (% MgO) for different drying temperatures

Teplota °C	Nemletá buničina	Mletá buničina	1	2	3	4	5	6	7	8
80	71,4	63,9	68,8	67,8	69,5	69,1	70,0	70,1	69,1	70,3
100	72,0	64,4	67,7	68,5	69,3	70,1	70,8	71,0	71,1	71,2
120	72,9	65,4	69,0	70,7	71,6	71,7	72,4	72,6	72,4	72,8

Prvým mletím (0. recyklácia), ktorým došlo k výraznému zvýšeniu väzbovosti buničiny, hodnoty opacity prudko klesli v dôsledku fibrilácie buničinových vlákien a menšieho rozptylu svetla na rozhraní vlákno-vzduch. V ďalších stupňoch recyklácie hodnoty opacity pri nižšej teplote sušenia (80 °C) rástli miernejšie oproti sušeniu pri vyšších teplotách. Nárast hodnôt tejto optickej charakteristiky je zrejmý pri všetkých troch sledovaných teplotách, pričom pokles bol zaznamenaný po 7. recyklácii (80 °C). V tomto stupni recyklácie došlo aj k zvýšeniu tržnej dĺžky hárkov papiera (**tabuľka 1**).

Vonkajším prejavom recyklácie je zníženie indexu dotrhnutia, tržnej dĺžky a tiež zvýšenie opacity (nepriehľadnosti) papiera po 5. recyklácii (**tabuľka 4**). Zníženie niektorých pevnostných vlastností prináša so sebou zlepšenie niektorých úžitkových vlastností, ako je opacita, belosť, priepustnosť vzduchu, pórovitosť a iné. Pri mletí papieroviny dochádza aj ku kráteniu vlákien a k tvorbe tzv. jemného podielu, ktorý vyplní priestor medzi vláknami a tým zvyšuje nepriehľadnosť papiera, zároveň však môže znížiť mechanické vlastnosti vyhotovených hárkov, pretože najväčšiu pevnosť v papieri zabezpečujú práve dlhé vlákna. Ďalšie mletie a odvodňovanie môže mať za následok odplavenie väčšej časti jemného podielu, čo tiež mohlo viesť k zvýšeniu pevnostných charakteristík po 6. recyklácii.

Zmeny v belosti a opacite recyklovaných hárkov papiera sú v súlade s účinkom pozmenenej mernej hmotnosti papiera dôsledkom mletia a mokrého lisovania. Pokles hustoty spôsobil vznik veľkého množstva vzduchových pórov v štruktúre papierových hárkov kvôli strate flexibility a menšiemu napúčaniu recyklovaných vlákien, ako aj strate hmotnosti papierových hárkov počas recyklácie³³.

Štatistická analýza

Prediktívne modely pre posúdenie vzťahov medzi počtom recyklácií a zmenami mechanických a optických vlastností hárkov papiera boli popísané exponenciálnymi rovnicami (1 – 4) s použitím softvéru STATISTICA 10,0:

$$\text{Pre tržnú dĺžku (BL):} \quad BL = a_0 + a_1 e^{-a_2 x} \quad (1),$$

$$\text{pre index dotrhnutia (TI):} \quad TI = a_0 + a_1 x e^{-a_2 x} - a_3 x^7 e^{(a_4 x/7)} \quad (2),$$

$$\text{pre belosť (B):} \quad B = a_0 + a_1 e^{-a_2 x} \quad (3),$$

$$\text{pre opacitu (O):} \quad O = a_0 - a_1 e^{-a_2 x} \quad (4),$$

pričom x je nezávisle premenná, ktorá predstavuje počet recyklácií. Hodnoty regresných koeficientov a_0 až $a_4 \pm$ štandardná odchýlka a hodnoty korelačných koeficientov sú uvedené v **tabuľke 5**.

Tabuľka 5: Regresné parametre mechanických a optických vlastností (0. – 8. recyklácia)
Table 5: Regression parameters of mechanical and optical properties (0. – 8. recycling process)

	Teplota °C	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	R^2	R
Tržná dĺžka	80	4,99±0,07	3,12±0,11	0,51±0,05	-	-	0,85	0,92
	100	3,85±0,09	5,18±0,10	0,39±0,02	-	-	0,95	0,98
	120	3,88±0,04	4,47±0,08	0,75±0,03	-	-	0,96	0,98
Index dotrhnutia	80	1,55±0,09	0,69±0,09	0,19±0,01	$0,47 \cdot 10^{-5} \pm 0,00$	4,87±0,20	0,80	0,89
	100	1,55±0,08	0,61±0,07	0,17±0,01	$0,14 \cdot 10^{-5} \pm 0,00$	4,08±0,13	0,87	0,93
	120	1,44±0,09	0,80±0,09	0,19±0,01	$0,42 \cdot 10^{-5} \pm 0,00$	4,50±0,40	0,85	0,92
Belosť	80	80,47±0,13	1,61±0,15	0,26±0,01	-	-	0,59	0,77
	100	80,96±0,08	0,92±0,08	0,21±0,01	-	-	0,70	0,83
	120	79,77±0,08	0,87±0,09	0,23±0,01	-	-	0,59	0,77
Opacita	80	69,88±0,21	5,83±0,41	0,71±0,12	-	-	0,68	0,80
	100	71,37±0,28	6,78±0,36	0,45±0,07	-	-	0,72	0,85
	120	72,61±0,19	7,13±0,35	0,65±0,08	-	-	0,75	0,87

V procese viacnásobnej recyklácie dochádza k poklesu **priemerného polymerizačného stupňa** (PPS) buničín. S týmto poklesom úzko súvisí degradácia makromolekulových reťazcov celulózy spôsobená mletím, sušením a inými činiteľmi, ktoré vplyvajú na vláknu počas jej spracovania (napr. štiepenie glukozidových väzieb). Pri sledovaní stupňa degradácie celulózy sa používajú viaceré metódy. Rýchlou a jednoduchou, v súčasnosti stále bežne používanou, metódou na určenie priemerného polymerizačného stupňa celulózy a jej derivátov je **viskozimetria**. Oproti viskozimetrii má viaceré výhody **gélová permeačná chromatografia** (GPC), ktorá umožňuje charakterizovať distribúciu mólových hmotností a určiť viaceré priemery mólových hmotností: *číselnú mólovú hmotnosť* (M_n), ktorá zohľadňuje počet molekúl v každej frakcii heterogénneho polyméru, *hmotnostnú mólovú hmotnosť* (M_w), ktorá vyjadruje pomer hmotnosti priemernej častice polyméru k hmotnosti 1/12 izotopu atómu uhlíka ^{12}C a *zetové mólové hmotnosti* (M_z, M_{z+1}).

Z mólových hmotností frakcií sa konštruuje integrálna distribučná krivka polyméru a počítajú sa zodpovedajúce hodnoty jednotlivých mólových hmotností pomocou vzťahov²⁹:

$$M_w = \sum_{i=1}^k c_i \cdot M_i \quad (1) \quad M_n = 1 / \sum_{i=1}^k \frac{c_i}{M_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^k c_i \cdot M_i^2}{\sum_{i=1}^k c_i \cdot M_i} \quad (3) \quad M_{z+1} = \frac{\sum_{i=1}^k c_i \cdot M_i^3}{\sum_{i=1}^k c_i \cdot M_i^2} \quad (4)$$

kde M_i je mólová hmotnosť i -tej frakcie (z kalibračnej krivky) a c_i hmotnostný zlomok i -tej frakcie.

GPC poskytuje informácie aj o degradačných frakciách, čím pomáha objasňovať mechanizmus degradácie^{29,34}.

Charakteristiky celulózy, t. j. relatívna molekulová hmotnosť aj polydisperzita, majú značný vplyv na mechanické vlastnosti finálnych produktov aj na chemickú reaktivitu medziproduktov. Celulóza sa neskladá z molekúl jednotnej dĺžky, ale každá obsahuje polyméry od najkratších až po maximálnu dĺžku v najrôznejšom pomere. Pri charakterizovaní buničín je potrebné zisťovať aj množstvo takýchto molekulových frakcií³⁵.

V nasledujúcich **tabuľkách 6, 7 a 8** sú uvedené výsledné priemery jednotlivých mólových hmotností (M_n – číselná mólová hmotnosť, M_w – hmotnostná mólová hmotnosť, M_z, M_{z+1} – zetové mólové hmotnosti), polydisperzita ($PD = M_w / M_n$) a PPS recyklovaných buničín určené metódou gélovej permeačnej chromatografie trikarbanilátov celulóz (GPC - CTC).

Tabuľka 6: $M_n, M_w, M_z, M_{z+1}, PD$ a PPS ihličnáčovej buničiny pred a po recyklácii, teplota 80 °C

Table 6: $M_n, M_w, M_z, M_{z+1}, PD$ a DP of softwood pulps before and after recycling process, temperature 80 °C

	Nemletá buničina	Mletá buničina	1	2	3	4	5	6	7	8
M_n	52823	58069	62358	58828	53938	58648	59600	54925	44211	54952
M_w	184352	182689	182340	182292	180612	179169	177264	173177	170526	169253
M_z	397591	396923	378911	390589	392726	379770	373279	370558	375726	364967
M_{z+1}	599716	610285	568277	590011	598153	575407	566806	565600	570498	550773
PD	3,49	3,15	2,92	3,13	3,35	3,06	2,97	3,15	3,13	3,08
PPS	1138	1128	1126	1136	1115	1106	1094	1069	1053	1076

Tabuľka 7: M_n , M_w , M_z , M_{z+1} , PD a PPS ihličnáčovej buničiny pred a po recyklácii, teplota 100 °C
Table 7: M_n , M_w , M_z , M_{z+1} , PD a DP of softwood pulps before and after recycling process, temperature 100 °C

	Nemletá buničina	Mletá buničina	1	2	3	4	5	6	7	8
M_n	52823	57471	55687	40370	45124	33808	34137	43830	42555	43444
M_w	184352	164001	158707	152019	149543	148751	145970	143323	142560	142495
M_z	397591	335446	338653	340879	317968	340303	327902	327546	328813	331713
M_{z+1}	599716	506134	525734	533735	483337	521639	497374	496309	500003	510711
PD	3,49	2,85	2,95	3,17	3,31	3,91	3,22	3,27	3,35	3,28
PPS	1138	1012	1010	938	923	918	901	946	942	941

Tabuľka 8: M_n , M_w , M_z , M_{z+1} , PD a PPS ihličnáčovej buničiny pred a po recyklácii, teplota 120 °C
Table 8: M_n , M_w , M_z , M_{z+1} , PD a DP of softwood pulps before and after recycling process, temperature 120 °C

	Nemletá buničina	Mletá buničina	1	2	3	4	5	6	7	8
M_n	52823	42260	49766	50798	46649	38200	43444	42720	43352	40704
M_w	184352	166896	164452	161539	155342	153897	153431	153054	152902	151126
M_z	397591	373563	359282	360838	359832	368528	343760	335780	337596	351572
M_{z+1}	599716	578666	553225	538865	528344	618578	534899	512388	520634	570949
PD	3,49	3,95	3,3	3,18	3,33	4,03	3,53	3,58	3,53	3,71
PPS	1138	1030	1015	1059	1042	950	947	945	944	933

Nazhad et al.³⁶ sledovali recykláciu buničiny, vyrobenej zo zmesi ihličnatých drevín, pričom vzrástla hodnota PPS z 1042 (1. recyklácia) na 1133 (6. recyklácia) a polydisperzita zo 4,88 na 5,18, autori však neuvádzajú hodnoty pre ostatné recyklácie. Tieto výsledky viacmenej korešpondujú s nárastom PPS z 901 (5. recyklácia) na 946 (6. recyklácia) pri teplote sušenia 100 °C (**tabuľka 8**).

Z výsledkov uvedených v **tabuľkách 6, 7, 8** vyplýva, že vplyvom recyklácie a použitím vyšších teplôt sušenia buničinových vlákien, dochádza k depolymerizácii vlákien. Kato a Cameron³⁷ v prehľadnom článku zhrnuli výsledky výskumov viacerých autorov, z ktorých vyplýva, že pri termickom pôsobení na celulózu sa štiepia jej reťazce na kratšie, pričom pokles PPS sa zvyšuje s teplotou, vlhkosťou a časom pôsobenia. Pri recyklácii listnáčovej buničiny dochádza aj k zvýšeniu kryštalinity z 80,9 % na 83,7 %, z čoho vyplýva, že sa prednostne odbúrava amorfný podiel celulózy (obsahujúci kratšie reťazce) a takisto časť hemicelulóz, čo môže spôsobovať relatívne zvyšovanie hodnôt PPS³⁸. Niektoré štúdie^{20,21} hovoria o tom, že deštrukcia nie je spôsobená zvýšením kryštalinity celulózy, ale rozkladom hemicelulóz v bunkových stenách.

Pri recyklácii vlákien dochádza okrem procesov znižujúcich PPS aj k procesom, ktoré pôsobia proti znižovaniu, napr. zosieťovanie, rohovatenie, oxidácia, hydrolýza^{2,36}. Tento predpoklad podporujú aj nerovnomerné zmeny polydisperzity, ktoré naznačujú súčasný priebeh sprievodných reakcií. V priebehu celého sledovaného procesu však prevláda pokles PPS.

Sušenie sekundárnych vlákien má významný vplyv na pokles priemerného polymerizačného makromolekulových reťazcov celulózy. Počas sušenia sa odstráni voda spomedzi vlákien. Vlákna sa približia na vzdialenosť vhodnú pre vytvorenie medzivláknových väzieb, ktoré sú základom pevnostných vlastností papiera. Zároveň sa odstráni aj voda absorbovaná na povrchu papiera a voda z bunkových stien, čím sa zmenia rozmerové a fyzikálne parametre vlákien. Prí vysoká teplota sušenia spôsobuje depolymerizáciu, rohovatenie a znehodnotenie papiera³⁹.

Závery

Pre výskum správania sa buničinových vlákien bola vykonaná 8-násobná recyklácia bielennej sulfátovej buničiny, vyrobennej zo zmesi ihličnatých drevín, pričom sa preukázalo, že v procese opakovaného rozvláknenia, mletia a sušenia dochádza k nevratným zmenám na buničinových vláknach. Na zmeny vlastností hárkov papiera a buničinových vlákien vplývali dva faktory: počet recyklácií a teplota sušenia.

- Zmeny vybraných fyzikálnych a chemických vlastností buničín a papiera závisia nielen od počtu recyklácií, ale aj od teploty sušenia.
- Mletie spôsobuje uvoľňovanie primárnej steny, vonkajšiu a vnútornú fibriláciu spojenú s delamináciou vlákien, čo sa prejaví vo zvýšení tvorby medzivláknových väzieb, a tým aj zvýšenie mechanických vlastností papiera v prvých fázach recyklácie.
- Z pohľadu mechanických vlastností najväčšie zmeny nastali po 5. recyklácii, kde došlo k poklesu mechanickej pevnosti (predovšetkým indexu dotrhnutia) hárkov papiera pri všetkých sledovaných teplotách sušenia. Dôvodom tohto poklesu bolo ukončenie vonkajšej fibrilácie, pričom začiatok vnútornej fibrilácie sa následne prejavil vzrastom sledovaných pevností po 6. recyklácii.
- Mletie zároveň spôsobuje aj krátenie vlákien, čo vedie k tvorbe tzv. jemného podielu, ktorý na jednej strane vyplňa priestor medzi vláknami a tým zvyšuje opacitu papiera, no negatívne sa to môže prejavíť znížením mechanických vlastností papiera.
- Delamináciou a fibriláciou bunkových stien vlákien v ďalších cykloch recyklácie dochádza k opätovnému zvýšeniu mechanických vlastností papiera.
- Vysoká teplota sušenia na začiatku sušiaceho procesu uvoľňuje veľké množstvo pary, ktorá pôsobí proti priblíženiu vlákien a tvorbe medzivláknových väzieb, čoho dôsledkom sú nižšie pevnosti samotného papiera. Avšak sušenie v laboratórnych podmienkach prebiehalo pri konštantnej teplote, zatiaľ čo pri sušení papiera na valcoch papierenského stroja nie je teplota povrchu valcov rovnaká v celej sušiacej sekcii, ale dochádza k postupnému nárastu teploty v periodickom ohreve sušeného materiálu práve preto, aby nedochádzalo k vyššie uvedeným javom.
- S rastúcim počtom recyklácií a so zvyšujúcou teplotou sušenia sa menia mechanické, fyzikálne a optické vlastnosti papiera, pričom najmarkantnejšie zmeny boli pozorované pri teplote sušenia 120 °C.
- Recyklovateľnosť papiera je obmedzená, pretože so zvyšujúcim sa počtom recyklácií dochádza aj k degradácii makromolekulových reťazcov celulózy, tým aj k oslabeniu vlákien, čo vedie k zhoršovaniu mechanických vlastností papierov vyrábaných zo sekundárnych vlákien.
- Pri sušení papiera, vyrobeného z bielennej sulfátovej ihličnáčovej buničiny, by sa mala použiť optimálna teplota, pričom by sa malo dbať na efektívnosť a ekonomickosť sušiaceho procesu. Z tejto práce vyplýva, že toto optimum z pohľadu sledovaných vlastností hárkov papiera je pri teplote 100 °C.
- Zvyšovaním počtu recyklácie síce dochádza k postupnému poklesu niektorých pevnostných vlastností, avšak pozitívne sa tento efekt prejaví zvýšením niektorých úžitkových vlastností (napr. opacity).

Pod'akovanie

Děkujeme Českému ekologickému manažerskému centru za umožnění vydávat tento nový recenzovaný časopis.

Literatúra

1. NAZHAD, M. M.: Korean J. 11, 314 (2005).
2. NAZHAD, M. M., PASZNER, L.: Tappi J. 77, 171 (1994).
3. HOWARD, R.C., BICHARD, W.J.: J. Pulp Pap. Sci. 18, 151 (1992).
4. ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F., GEFFERT, A., KAČÍKOVÁ, D.: v knihe: *Environmental management in practice* (Broniewicz, E., ed.), kap.17. Intech, Croatia 2011.

5. ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F., SIVÁK, J.: *Acta Fac. Xyl.* 53, 61 (2011).
6. ČABALOVÁ, I., GEFFERT, A.: *Acta Fac. Xyl.* 51, 79 (2009).
7. KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., JABLONSKÝ, M., KATUŠČÁK, S.: *Polym. Deg. Stab.* 94, 1509 (2009).
8. KUČEROVÁ, V., HALAJOVÁ, L.: *Acta Fac. Xyl.* 51, 87, (2009).
9. KANG, T., PAULAPURO, H.: *Pulp Pap.-Can.* 107, 51 (2006).
10. KANG, T., PAULAPURO, H.: *Proc. Inst. Mech. Eng. E J.* 220, 161 (2006).
11. KANG, T., PAULAPURO, H.: *Tappi J.* 5, 25 (2006).
12. KANG, T., PAULAPURO, H.: *Prog. Paper Recycling* 15, 11 (2006).
13. RETULAINEN, E., MOSS, P., NIEMINEN, K.: *Transactions of the 10th fundamental research symposium: Pira International, Leatherhead UK 1993.*
14. SINKE, R.J., WESTENBROEK, A.P.H. *Paper and Board. 8th Pira Paper Recycling Technology Conference, Prague, Czech Republic, 17-18 February 2004.*
15. OKSANEN, T., BUCHERT, J., VIIKARI, L.: *Holzforschung* 51, 355 (1997).
16. HYOUNG, J.K., JUNG, S.O., BYOUNG, M.J.: *Appl. Chem.* 4, 363 (2000).
17. SOMWANG, K., ENOMAE, T., ONABE, F.: *Japan Tappi J.* 56, 239 (2002).
18. DANG, Z., ZHANG, J., RAGAUSKAS, A., J.: *Carbohydr. Polym.* 70, 310 (2007).
19. HOWARD, R.C.: *Pap. Technol.* 32, 2025, (1991).
20. BOUCHARD, J., DOUEK, M.: *J. Pulp Pap. Sci.* 20, 131(1994).
21. MALONEY, T. C., TODOROVIC, A., PAULAPURO, H.: *Nordic Pulp Pap. Res. J.* 13, 285 (1998).
22. STN EN ISO 5263 (50 0220): Buničiny. Laboratórne rozvlákňovanie za mokra (1999).
23. STN ISO 5264-2 (50 0223): Buničiny. Laboratórne mletie, 2. časť: metóda v PFI mlyne (1996).
24. STN ISO 5267-1 (50 0219): Buničiny. Určenie odvodňovacej schopnosti podľa Schopper – Rieglera (1993).
25. STN 50 0340: Papier a lepenka. Určenie ťahových vlastností (1998).
26. STN ISO 1974 (50 0348): Stanovenie pevnosti v dotrhávaní (metóda podľa Elmendorfa) (1993).
27. STN ISO 3688 (50 0240): Buničiny. Meranie difúzneho činiteľa odrazu v modrej oblasti spektra (belosť podľa ISO) (1994).
28. STN ISO 50 0318: Skúšanie papiera. Stanovenie nepriehľadnosti (opacity) papiera (1962).
29. KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D.: *Charakteristika a analýza celulózy a jej derivátov*, 2007, 4.
30. GEFFERTOVÁ, J., GEFFERT, A., ČABALOVÁ, I.: *Acta Fac. Xyl.* 50, 73 (2008).
31. ČABALOVÁ, I.: *Dizertačná práca*. Technická univerzita, Zvolen 2010.
32. PAULER, N.: *Paper Optics*. Elanders Tofters, Östervåla, Sweden 2002.
33. KHANTAYANUWONG, S., KEAWMANEE, S., CHUSRI, A.: *Kasetsart J. (nat. sci.)* 40, 541 (2006).
34. DUPONT, A. L, MORTHA G. : *J. Chromatogr. A* 1026, 129 (2004).
35. KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D.: *Knižnica* 9, 43 (2008).
36. NAZHAD, M. M., RAMOS, L. P., PASZNER, L., SADDLER, J. N.: *Enzyme microbial technol.* 17, 66 (1995).
37. KATO, K. L., CAMERON, R.E.: *Cellulose* 6, 40 (1999).
38. KHANTAYANUWONG, S.: *Kasetsart J. (nat. sci.)* 37, 219 (2013).
39. BLAŽEJ, A., KRKOŠKA, P.: *Technológia výroby papiera*. Alfa, Bratislava 1989.

Characteristics of recycled paper

Iveta ČABALOVÁ

Department of Chemistry and Chemical Technologies, Faculty of Wood Sciences and Technology, Technical University in Zvolen, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen

e-mail: cabalova@tuzvo.sk

Summary

The aim of this work was to provide more knowledge about the impact of drying temperature and number of recycling on the quality of fibres and paper. It is influence of temperature and easy recycling process on selected properties of paper pulps including their aesthetic character. The influence of temperature and number of recycling process upon selected properties of the pulp fibres was investigated. Bleached kraft pulp was made from a mixture of soft woods. Basically it was the study of the physico-chemical effects on fibres in the recycling process, or pulp aging accompanied by chemical and chemical-structural changes. The fibre aging is caused by the action of different influences, namely chemical, photochemical, biochemical, radiochemical, or their combination and not necessarily caused only by paper recycling. After the fifth recycling faulted changes (extremes) were observable in mechanical (mainly tear index) and optical properties by all followed temperatures. We interpret these changes as ending of outside and more intense of inside fibrillation and delamination. The influence of recycling number on selected properties of fibres was evident after every beating process and this effect was markedly proved in pulp drying at the highest temperature -120 °C.

Key words: *paper recycling, breaking length, tear index, brightness, opacity, polymerisation degree*

Inovovaná metoda solidifikace radioaktivních kalů s hledem na zvýšení bezpečnosti při jejich zpracování

Štěpán SVOBODA, Lukáš GRIČ, Josef SÜSSMILCH, Petr FABIÁN
CHEMCOMEX Praha, a.s., Elišky Přemyslovny 379, Praha 5 – Zbraslav.

Souhrn

Článek se zabývá možností zavedení nové, účinnější technologie zpevňování radioaktivních kalů založené na využití geopolymerní matrice. Vedle návrhu technologie zpracování tohoto typu kalu je popsán i vývoj inovovaného zařízení se samočisticí schopností, sloužícího pro přípravu produktu solidifikace. Experimentálně byly stanoveny optimální parametry provozu tohoto zařízení. Vzhledem k rizikovosti práce s radioaktivními kaly byly pro vývojové práce použity modelové odpady několika typů, jejichž složení simulovalo určitou skupinu kalů reálných.

Klíčová slova

Samočisticí schopnost, mísič, solidifikace, kontaminované kaly, semikapalné odpady, bezpečnost zpracování

Úvod

Stávající technologie, která je v ČR dosud používána pro zpevnění kontaminovaných kalů, kterou je klasická technologie cementace, je již koncepčně zastaralá. Dosahované parametry cementových produktů solidifikace jako jsou dlouhodobá stabilita v geologických podmínkách, nebo jeho výsledné fyzikálně chemické vlastnosti, jsou již z hlediska dnešního pohledu zvyšujících se nároků na ochranu životního prostředí pro některé typy odpadů nedostatečné¹. Záchytná schopnost cementových produktů pro doprovodné soli rozpuštěné ve vodné fázi není příliš vysoká, zejména pak pro radioaktivní cesium². Záchytná schopnost pro těžké kovy a zejména radioaktivní ¹³⁷Cs vyjádřená rychlostí vyluhování je podle Spence minimálně o jeden, ale spíše o dva řády nižší než je tomu například u matrice geopolymerní (rychlost vyluhování je vyšší)³.

Geopolymery jsou materiály, které jsou připravovány ve vodném prostředí reakcí aluminosilikátů, obsahujících atomy hliníku se čtyřnásobnou koordinací (například metakaolinu), s alkalickým aktivátorem.

Proměnným poměrem základních surovin, kterými jsou různé druhy aluminosilikátů, alkalický aktivátor (například alkalické hydroxidy či vodní sklo) a přísadkou vhodně zvolených aditiv (rozličné strusky, písky, odpadní kaly apod.) se modifikují vlastnosti finálního produktu, což umožňuje dosažení požadovaných vlastností produktů, jako jsou vysoká mechanická pevnost (desítky Mp), vysoká hydrolytická odolnost blízká se sklem, odolnost proti vlivům geologického prostředí, termostabilita až do 1000°C a mnoho dalších požadovaných vlastností. Významnou vlastností geopolymerních matric využitelnou v odpadovém hospodářství je jejich vysoká záchytná schopnost pro kationy těžkých kovů, či radionuklidů⁴.

V současné době jsou pro cementaci kapalných radioaktivních odpadů (RAO) používány dva technicky odlišné způsoby přípravy záměsi. Jejich volba se odvíjí od množství zpracovávaného odpadu. Prvním způsobem je příprava záměsi přímo v sudu sloužícím nadále jako transportní obal pro uložení. Tento způsob míšení různých druhů odpadů s pojivou matricí je v principu velmi jednoduchý. Zpevňující matrice se spolu s odpadem míchá (homogenizuje) pomaloběžným míchadlem přímo v konečném obalu. Po zhomogenizování obsahu je ovšem nutné použíté míchadlo buď ze sudu vyjmout, nebo ho odpojit a nechat zatuhnout v záměsi (tzv. ztracené míchadlo). Zařízení tohoto jsou vhodná pro zpracování menších množství odpadů, např. odpadů havarijních a jsou v menší míře používána v ČR.

Druhým způsobem je příprava záměsi ve stabilním mísiči s jejím následným vypuštěním do podstavené nádoby, obvykle 200 litrového sudu. Příprava záměsi ve stabilním mísiči využívá na jedné

straně výhody kvalitního promíšení záměsi optimalizovaným procesem míchání, na druhé straně se musí vypořádat s problémem pravidelné očisty vnitřku mísiče od nárůstu možných inkrustací například proplachem. Uzavřený mísič je též výrazně nižším zdrojem znečištění okolí linky způsobených dávkováním suchého pojiva a přísad. Problémy způsobuje i systém výpusti připravené záměsi z mísiče.

Příprava záměsi ve stabilním mísiči je preferována pro zpracování většího množství odpadů s ohledem na vyšší pořizovací náklady zpracovatelské jednotky.

K experimentální práci byla použita geopolymerní matrice ALUSIL, která pozůstává ze směsného tepelně upraveného aluminosilikátu s převládajícím obsahem metakaolinu, s jemností mletí vyšší než 400 m²/kg. Aluminosilikát je aktivován ve vodě rozpustným křemičitanem sodným (vodním sklem) o modulu 1 až 1,9. Nastavení potřebného modulu bylo stanoveno experimentálně pro každý typ odpadu zvlášť. Matrice ALUSIL byla schválena Státním úřadem pro jadernou bezpečnost jako potenciální matrice pro zpevnění radioaktivních kalů a vysycených sorbentů.

Popis technologického postupu

Vlastní technologický postup solidifikace kontaminovaných kalů je velmi jednoduchý. Zahuštěný (sedimentovaný) kal je přečerpán do provozní nádrže nacházející se na tenzometrických vahách. Z provozní nádrže je kal čerpán do mísičního zařízení při současném sledování úbytku hmotnosti provozní nádrže. Po dosažení přednastavené hodnoty úbytku hmotnosti na displeji tenzometrických vah umístěném na ovládacím panelu dojde k automatickému odstavení dávkovacího čerpadla. Tím je zajištěno převedení požadovaného množství kalu do mísiče. V tento okamžik je spuštěno míchání obsahu mísiče a obdobným způsobem jako kal je nadávkován kapalný aktivátor, čímž dojde k výraznému ztekucení vsázky mísiče. Následně je zahájeno dávkování aluminosilikátu z jeho zásobníku, umístěném rovněž na tenzometrických vahách. Během dávkování aluminosilikátu jsou korigovány otáčky mísiče. Po dosažení přednastavené hodnoty úbytku hmotnosti na displeji vah dojde k automatickému odstavení dávkovače. Následuje pak homogenizace obsahu mísiče po dobu cca 5 minut. Poté je připravená záměs vypuštěna přes nezamrzlý uzávěr do podstavené nádoby.

Po vyprázdnění mísiče následuje samočistící operace popsaná níže.

Popis zpracovatelské jednotky

Pro vlastní realizaci procesu solidifikace kontaminovaných kalů byl vyvinut inovovaný stabilní mísič se samočistící schopností. Bylo navrženo takové konstrukční řešení mísiče, které umožňuje očistu mísiče následující vsázkou ztekuceného kalu, což vylučuje tvorbu sekundárních odpadů.

Bylo vyřešeno i další slabé místo podobných mísičích jednotek, kterým je zarůstání výpustných ventilů záměsi použitím „nezamrzající“ výpustě záměsi, v úpravě, která umožňuje dálkově ovládané vypouštění záměsi.

Mísič pozůstává z ocelové rotující nádoby se svislou osou otáčení. Uvnitř je mísič osazen mimoose umístěným spirálovým míchadlem, s možností reverzního chodu, procházejícím skrze statické (nerotující) víko. Toto uspořádání zajišťuje promíchání celého objemu vsázky, aniž by někde zůstaly tzv. mrtvé prostory. Uchycení mísiče ve stojanu umožňuje jeho hydraulicky ovládaný náklon a to i s jeho oběma pohony. Horní část víka je opatřena třemi kruhovými otvory, z nichž první slouží k dávkování kalu a aktivátoru (kapalně složky), druhý je určen pro vstup aluminosilikátu a třetí je otvor kontrolní osazený kamerou. Dno mísiče je opatřeno výše zmíněnou výpustí, zabezpečující její trvalou průchodnost.

Zařízení pracuje vsázkovým způsobem a to ve čtyřech po sobě následujících krocích, kterými jsou dávkování kalu, dávkování aktivátoru, čistící perioda mísiče a nakonec dávkování aluminosilikátu, za současné homogenizace záměsi. Po dodatečné homogenizaci záměsi dojde k jejímu vypuštění z mísiče a uzavření výpusti. Tím je cyklus dokončen a může opět následovat krok první.

Čistící perioda mísiče probíhá v nakloněné pozici mísiče při souběžné rotaci bubnu mísiče a míchadla, čímž dojde k oplachu jeho vnitřní exponované pracovní plochy. Po provedení oplachu je mísič opět napřímen do svislé polohy následuje fáze dávkování aluminosilikátu. Zpracovatelská jednotka je uvedena na následujícím **obrázku**.



Obrázek 1: Jednotka pro solidifikaci kalových radioaktivních odpadů.

Vlevo v popředí se nachází řídicí jednotka. Protože se počítá s tím, že jednotka bude využívána především pro zpracování radioaktivních odpadů je řídicí panel koncipován tak, aby mohl být umístěn odděleně od zpracovatelské jednotky. Z důvodu snadné přenositelnosti je možno řídicí panel snadno odpojit.

Uprostřed na paletě je připraven šedesátilitrový sud, který je zavezen pod mísič. Uprostřed se nachází mísič, který je v horní části opatřen přípojkami pro dávkování kalu, aktivátoru a aluminosilikátu. Násypka aluminosilikátu je instalována na tenzometrických vahách, umožňujících odečet nadávkovaného množství aluminosilikátu. Vpravo v popředí je na tenzometrických vahách umístěn plastový zásobník aktivátoru a za ním je nerezový duplikátor umožňující přípravu vodního skla o požadovaném modulu.

Výkon solidifikační jednotky umožňuje připravit jeden 200litrový sud produktu solidifikace za 2 až 3 hodiny. Zařízení je obsluhováno dvěma pracovníky (z bezpečnostních důvodů). Rozměry jednotlivých dílů jednotky umožňují průchodnost skrze dveře o rozměru 800 x 1950 mm.

Experimentální část

Technologický předpis a funkčnost navrženého zařízení byla prověřena na pěti typech modelových odpadů (kalů). Každý kal představoval určitou skupinu odpadů se specifickými fyzikálně chemickými vlastnostmi:

1. Zemitý kal simulující kontaminované zeminy z ekologických havárií (označení Z), které vznikají únikem a vsáknutím nebezpečných kapalin do zeminy. Byl získán rozplavením hlinité zeminy, nacházející se pod povrchovou biologicky aktivní humózní vrstvou. Tato zemina je blízká svým složením cihlářské hlíně.
2. Neutralizovaný „železitý“ kal z odkaliště bývalé šroubárny Libčice (označení LE). pH tohoto kalu je přibližně 6,5. Tento kal je typickým příkladem (modelem) kalů pocházejících ze starých ekologických zátěží.
3. Neutralizovaný neaktivní kal pocházející z důlní činnosti při těžbě uranu (označení SUL). Jedná se o filtrační koláč z kalolisu čistírny důlních vod SUL (Správa Uranových Ložisek) Příbram.
4. Simulát reálného kalu nacházejícího se v sedimentačních nádržích v elektrárně Dukovany s význačným podílem organické složky (označení EDU), s obsahem sušiny 50 %.
5. Modelová směs vysycených ionexů (označení MID) [1] simulující směs ionexů z primárního okruhu jaderné elektrárny. Jednalo se o směs katexu (Zerolit 225) a anexu (Wofatit RH) v poměru 1:1.

Pro ověření technologického předpisu a funkčnosti zařízení byly prováděny následující činnosti:

- Čerpací zkoušky kalů různého stupně zahuštění.
- Stanovení optimálního poměru počtu otáček bubnu a míchadla.
- Různé provozní režimy (rychlosti dávkování aluminosilikátu).

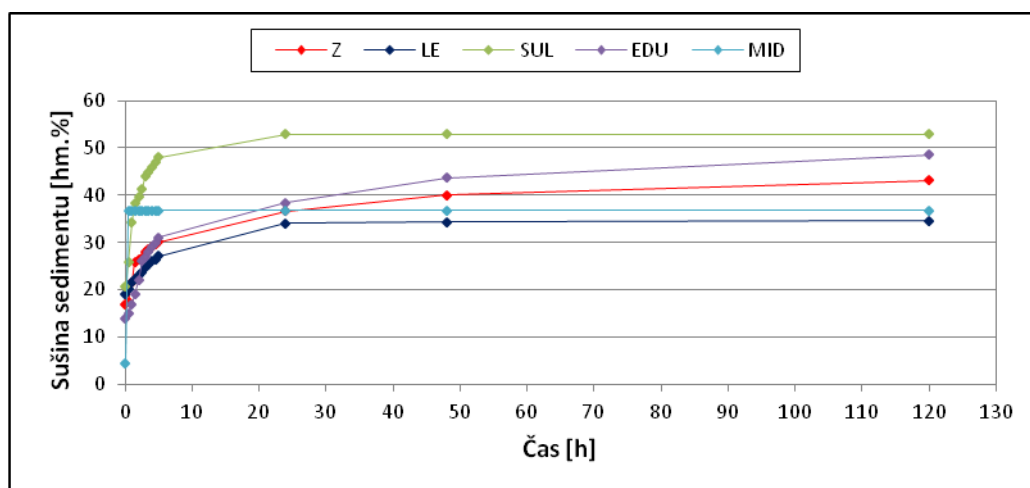
- Stanovení doby čistící periody, vypouštěcí doba – stupeň vyprázdnění mísiče v závislosti na viskozitě (roztékavosti) záměsí.
- Stanovení velikosti zatížení míchadla pro různé viskozity kalů a záměsí.
- Rychlost dávkování aktivátorů (maximální možná s ohledem na přesnost dávkování).

Výsledky a diskuse

Pro dosažení maximální možné efektivity procesu solidifikace je třeba docílit maximálního možného zahuštění kalu před jeho zpracováním. Zahuštění kalu sedimentací je možno provést do takového stupně, který umožní jeho čerpatelnost na příslušnou vzdálenost. Proto byla stanovena rychlost sedimentace a stupeň a maximální možný stupeň zahuštění jednotlivých modelových kalů umožňující jejich přečerpání do provozní nádrže stávajícími prostředky.

Pro ověření průchodnosti potrubí zaplněného kalem po provozním přerušení trvajícím 0,5 hodiny byla postavena čerpací trasa z průsvitné hadice o světlosti 25,4 mm a délce 50 metrů. Trasa byla upravena tak, aby obsahovala dvě smyčky ve tvaru písmene U (sifony) první o výšce 1m a druhý 2m a svislé stoupání o výšce 4 metry.

Pro stanovení sedimentační rychlosti kalů byl obsah sušiny jednotlivých vzorků upraven na hodnoty, které zaručovaly nejen spolehlivou čerpatelnost kalů, ale i jejich vlastní solidifikaci. Během stanovení byla sledována rychlost sedimentace jednotlivých kalů jako jejich charakteristická vlastnost a rovněž také maximální stupeň zahuštění kalů (obsah sušiny).



Obrázek 2: Průběh sedimentace modelových kalů

Tabulka 1: Sedimentační schopnost modelových kalů

	Z	LE	SUL	EDU	MID
Počáteční obsah sušiny [hm.%]	16,8	19,0	20,6	14,0	4,5*
Obsah sušiny v sedimentu po 24 h [hm.%]	36,6	34,0	52,9	38,4	36,8
Sušina v sedimentu po 120 h [hm.%]	43,2	34,6	52,9	48,5	36,8/52,3**

* hodnota optimální pro hydrotransport

** hodnota za lomítkem je sušina scezeného ionexu

Hodnoty maximálního zahuštění volnou (gravitační) sedimentací u těchto modelových kalů jsou poměrně vysoké, zejména díky vysoké hustotě částic (jílovité podíly a částice s vysokým obsahem

sloučenin železa). Obecně kaly organickou složkou díky hustotě částic blízkých hustotě vody obtížně sedimentují a nezřídka flotují ke hladině.

Zkoušky čerpatelnosti byly provedeny s kaly po 24 hodinách sedimentace. I přes vysokou sedimentační rychlost sledovaných kalů nedošlo v žádném případě k zneprůchodnění čerpací trasy vlivem nahromadění sedimentu v sifonech a pod stoupáním trasy. Po 120 hodinách sedimentace byla trasa zneprůchodněna sedimentem kalu Z. U kalu EDU došlo k výraznému snížení průchodnosti trasy v počáteční fázi čerpání. K obnovení plné průchodnosti trasy došlo až po cca 30 vteřinách.

Efektivita procesu zpracování kalu je ovlivněna jeho možným stupněm zahuštění. Čím vyššího zahuštění kalu je dosaženo, tím nižší je objem produktu solidifikace. Limitujícím faktorem stupně zahuštění je ovšem čerpatelnost kalu. Při zahuštění většiny kalů krátkodobou sedimentací v usazovacích nádržích je sice zajištěna podmínka jejich čerpatelnosti, avšak na úkor vyšší produkce zpevněného odpadu.

Vzhledem k použití aktivátoru, který zároveň působí jako silný ztekucovač kalu, by bylo možné zpracovat kaly s vyšším stupněm zahuštění. To však by znamenalo významný zásah do stávající technologie.

Sedimentační rychlost ionexů je ve srovnání s kaly řádově vyšší, což znesnadňuje jejich přečerpávání. Z tohoto důvodu je třeba po jejich spolehlivé čerpání dodržet poměr vody k ionexu nejméně 8 : 1. Po jejich hydrotransportu musí být hydrosměsi odvozeny na odvodňovacím zařízení (například na sítu), ze kterého je třeba ionex transportovat podavačem do mísiče.

Výkon mísiče

Parametrem, který limituje výkon mísiče je účinnost míchání. Ta se odvíjí od přípustného konstrukčního zatížení míchadla, daného viskozitou záměsi, rychlostí otáčení míchadla a bubnu mísiče. Tyto hodnoty jsou limitovány přípustnými jmenovitými proudy pohonů míchadla a bubnu. Pro dlouhodobý experiment byla sestavena měřící aparatura sledující velikost a průběh těchto proudů v čase.

V rámci experimentální činnosti bylo z každého kalu připraveno přibližně 275 litrů produktu s modifikovanou maticí ALUSIL, což odpovídá pěti šedesátilitrovým sudům naplněným z cca 92 % (což je bezpečné zaplnění sudu nezatuhlou maticí při manipulaci se sudem). V průběhu jednotlivých kampaní byly sledovány a laděny provozní parametry mísicího zařízení pro jednotlivé typy odpadů. Všechny experimenty probíhaly za teplot obvyklých v prostorách, které využívány ke zpracovávání odpadů (v rozmezí teplot 18 – 25 °C). V následující tabulce jsou uvedeny sledované provozní parametry a jejich možný rozsah s ohledem technologickou schůdnost (počátek tuhnutí delší než 0,5hod, roztékavost záměsi dle Suttarda vyšší než 120 mm) a vyhovující vlastnosti produktu solidifikace (pevnost produktu po 28 dnech zrání vyšší než 10 MPa).

Tabulka 2: Rozsah možného nastavení provozních parametrů pro jednotlivé typy modelových odpadů

	Kal				
	Z	LE	SUL	EDU	MID
Otáčky bubnu [ot/min]	6,3	6,3	6,3	6,3	6,3
Obsah sušiny v kalu [hmot.%]	20 – 40	20 – 35	20 – 50	5 – 14	20 – 45
Množství kalu [kg]	7 – 9,5	4,9 – 8,9	7,9 – 9,8	1,8 – 14,0	10 – 15
Doba čerpání kalu ¹ [s]	48 – 59	30 – 50	50 – 70	13 – 100	50 – 120
Aktivátor vodní sklo sodné [modul]	1,9	1,3	1,9	1,0	1,3
Množství aktivátoru [kg]	7,5 – 16,3	9,3 – 11,4	11,3 – 27,1	9,3 – 11,6	8,3 – 14,1
Doba čerpání aktivátoru [s]	60 – 90	75 – 95	90 – 210	75 – 95	65 – 115
Otáčky míchadla při čištění ² [ot/min]	60 – 150	60 – 150	60 – 150	40 – 120	60 – 150
Délka čistící periody [min]	2,5 – 3,0	2,5 – 3,0	3,0 – 3,5	3,0 – 5,0	2,5 – 3,0
Množství přidaného aluminosilikátu [kg]	13,1 – 19,0	9,2 – 11,3	10,2 – 20,2	9,5 – 11,6	9,1 – 17,3
Rychlost dávkování aluminosilikátu [kg/min]	2,5 – 4,0	2,0 – 4,0	2,1 – 4,3	2,0 – 3,5	2,0 – 4,0
Otáčky míchadla při mísení ³ [ot/min]	120 – 200	100 – 200	80 – 200	60 – 150	60 – 200
Frekvence proudu motoru míchadla ⁴ [Hz]	30 – 50	25 – 50	20 – 50	15,0 – 37,5	15,0 – 50
Proudové zatížení motoru míchadla ⁴ [A]	1,3 – 1,5	1,3 – 1,5	1,2 – 1,6	1,3 – 1,6	1,3 – 1,6
Doba homogenizace ⁵ [min]	0,5 – 2,0	0,5 – 2,0	1,0 – 2,5	2,0 – 4,0	1,0 – 4,0
Doba vypouštění záměsi ⁶ [s]	20 – 35	20 – 35	25 – 40	30 – 50	20 – 40

	Kal				
	Z	LE	SUL	EDU	MID
Doba vypouštění po náklonu [min]	20 – 30	20 – 30	20 – 40	30 – 60	20 – 50
Množství produktu na vsázku [kg]	28,8 – 34,3	27,5 – 34,0	28,0 – 35,4	27,0 – 31,6	27,4 – 34,2
Obsah sušiny kalu v produktu [hmot. %]	6 – 9	3 – 6	7,5 – 12,0	0,8 – 3	10 – 15
Doba jednoho cyklu [min]	13 – 17,5	10 – 15	12 – 18	15 – 20	10 – 20

¹ Pro dosažení co největší přesnosti byla frekvenci proudu motoru čerpadla nastavena na 10 Hz

² Otáčení míchadla ve směru hodinových ručiček – záměs je míchadlem „vzdvihována“

³ Otáčky od počátku dávkování aluminosilikátu po ukončení homogenizace. Otáčení míchadla proti směru hodinových ručiček – záměs je míchadlem tlačena dolu.

⁴ Od počátku dávkování aluminosilikátu po ukončení homogenizace

⁵ Délka homogenizace po nadávkování aluminosilikátu

⁶ Mísíč ve svislé poloze.

Z údajů uvedených v **tabulce** je patrné, že navržená technologie vykazuje poměrně značný možný rozsah provozních parametrů jednotky, při dodržení přijatelné kvality produktu solidifikace a zpracovatelnosti záměsi. To poskytuje dostatečnou pružnost procesu solidifikace s ohledem na možné fluktuace ve složení nástřiku kalu.

Po skončení každé kampaně byla vnitřní část mísiče vizuálně zkontrolována, zda nedochází k tvorbě nežádoucích inkrustací. Jak je patrné z následujícího obrázku, byl vnitřek mísiče po ukončení dlouhodobých experimentů relativně čistý bez nežádoucích inkrustací.



Obrázek 3: Pohled do mísiče, po skončení kampaně s modelovými kaly

Závěr

Byla navržena a odzkoušena transportabilní, flexibilní a kompaktní zpracovatelská jednotka, umožňující zpracování širokého spektra odpadů, od čirých roztoků po kaly či vysycené sorbenty s možností využitím geopolymerních i cementových matic.

Jednotka se vyznačuje malými rozměry a relativně vysokým specifickým výkonem (40 – 100 litrů produktu za hodinu, v závislosti na druhu odpadu).

Ověřenou inovací procesu solidifikace nebezpečných kalů je použití geopolymerní matrice ALUSIL a k tomuto účelu vyvinutý uzavřený účinný mísič se samočisticí schopností opatřený nezámrznou výpustí. Radiační bezpečnost obsluhy je zajištěna dálkově ovládaným režimem provozu od ovládacího panelu umístěného v dostatečné vzdálenosti od zpracovatelské jednotky.

Modulární uspořádání, umožňující variabilní řešení podle konkrétního zadání (specifické odpady, specifické podmínky pro instalaci a provoz jednotky).

Variabilita v možném složení matrice ALUSIL umožnila zpracovatelnost vybraných typů modelových odpadů v širokém rozsahu technologických parametrů, což poskytuje možnost zpracování kalů s různým stupněm zahuštění a provozními odchylkami ve složení

zpracovávaného odpadu. Limitní podmínky pro fluktuace ve složení odpadu musí být ovšem stanoveny pro každý druh odpadu zvlášť.

Efektivita zpracovatelské jednotky odpovídá možnostem malého relativně levného transportabilního zařízení, vhodného pro zpracování menšího množství kontaminovaných kalů s občasným, nikoli trvalým provozem.

Poděkování

Příspěvek vznikl za podpory Ministerstva průmyslu a obchodu ČR v projektu FR-TI1/206.

Literatura

- [1] Krivenko, P.V., Alkaline cements, Proceedings of the 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, VIPOL Stock Company, Kiev, Ukraine, 1994
- [2] Krivenko, P.V., Alkaline cements: problems of durability, Proceedings of the 2st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, VIPOL Stock Company, Kiev, Ukraine, 1999
- [3] R. D. Spence, Caijun Shi: Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Waste. CRC Press. 2005
- [4] Van Jaarseld J.G.S., Van Deventer J.S.J., Lorenzen L., Toxic Metals Immobilization, Part I: Theory and Applications. Minerals Engineering, 10, 659-669 (1997).

Innovated method of solidification of radioactive sludges taking into account the safety improvement during processing

Štěpán SVOBODA, Lukáš GRIČ, Josef SÜSSMILCH, Petr FABIÁN

CHEMCOMEX Praha, a.s., Elišky Přemyslovny 379, Praha 5 – Zbraslav.

Summary

The aim of this article is to give brief information about the processing unit for solidification of semi-liquid waste and demonstrate its functionality and technological safety on the treatment of five different types of model waste .

Keywords: *Self-cleaning effect, mixer, solidification, liquid waste, semi-liquid waste, processing safety*

Mapování siloxanů v procesu tvorby kalového plynu

Alice PROCHÁZKOVÁ, Barbora MIKLOVÁ

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6,
e-mail: alice.prochazkova@vscht.cz

Souhrn

Problematika výskytu organokřemičitých sloučenin v bioplynu se začíná objevovat v několika posledních letech a má přímou souvislost zejména s rostoucím potenciálem využívání pestré palety produktů denního života, obsahujících siloxany. Tyto látky se velice často vyskytují v různých produktech využívaných v průmyslovém měřítku, ale i v domácnostech. Jedná se zejména o čisticí prostředky, šampóny, deodoranty a různé druhy kosmetiky. Většina nízkomolekulárních siloxanů vytéká rychle do atmosféry, některé siloxany však končí v odpadních vodách či na skládkách odpadů, když spotřebitel vymývá či zlikviduje použitý produkt nebo jeho obal.

Vyšší koncentrace siloxanů je možné nalézt v bioplynu produkovaném anaerobním rozkladem čistírenských kalů. Naproti tomu v bioplynu, který vzniká rozkladem organické biomasy či zvířecích exkrementů v tzv. zemědělských bioplynových stanicích, se siloxany téměř nevyskytují.

Jelikož nejsou siloxany nikterak škodlivé ani nebezpečné, mnoho provozovatelů čistíren odpadních vod či skládek o nich nikdy neslyšela. Avšak, v případě využití bioplynu pro energetické účely, se siloxany staly jedním z nejvíce sledovaných a kontrolovaných kontaminantů v bioplynu.

Jelikož se dostupná literatura zaměřuje v nejvyšší míře na mapování siloxanů ve vzniklém bioplynu, je cílem příspěvku popsat získané výsledky mapování možných zdrojů siloxanů z řad vybraných kosmetických výrobků, společně s analýzami čistírenských kalů z městské čistírny odpadních vod, které jsou substrátem pro vznik kalového plynu. V příspěvku jsou také porovnávány zjištěné koncentrace siloxanů v pevných i kapalných fázích primárního a sekundárního čistírenského kalu.

Klíčová slova: bioplyn, siloxany, zdroje, mapování, čistírenské kaly.

Úvod

V technické praxi je plynný produkt anaerobní methanové fermentace organických látek nazýván zažitým termínem bioplyn. Pod názvem bioplyn rozumíme směs methanu a oxidu uhličitého, obsahující také řadu dalších minoritních složek¹.

Dle původu lze minoritní složky v bioplynech rozdělit na látky přirozené, pocházející z rozkladů přírodních materiálů a na složky pocházející z materiálů uměle vyrobených. Někdy je však velice těžké o původu některých minoritních složek rozhodnout. Některé látky odhalené analýzou bioplynů mohou být také metabolity, někdy i vícenásobné².

V bioplynech byla identifikována a stanovena celá řada sloučenin v řádech stovek miligramů na krychlový metr a menších. Nalezené sloučeniny se počítají na stovky v mnoha skupinách a typech derivátů. Jedná se především o: uhlovodíky alifatické – alkany, alkeny i alkiny, uhlovodíky alicyklické, uhlovodíky aromatické, alkoholy a thioly, aldehydy a ketony, karbonové kyseliny, estery, ethery, sulfidy a disulfidy, halogenderiváty chlorované, fluorované, bromované i jodované, aminy, furan a jeho deriváty či organické sloučeniny křemíku². V bioplynech bylo celkově identifikováno více než 140 látek, které dosahují celkové koncentrace až 2 000 mg/m³ (0,15 % obj.)³.

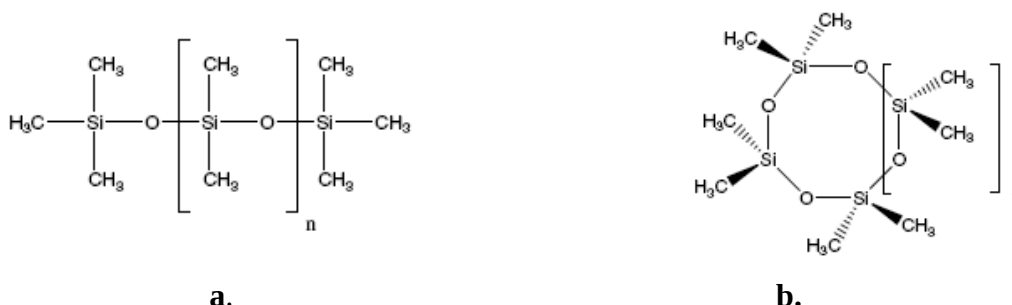
Jednotlivé chemické sloučeniny identifikované v bioplynech lze nalézt v širokém rozsahu koncentrací. Z pohledu praktičnosti jsou analýzy minoritních obsahů uhlovodíků téměř bezcenné, jelikož tyto látky přispívají jen velice málo k celkovému energetickému obsahu bioplynu; výhřevnost plynu je dána obsahem methanu. Minoritní složky bioplynu však mohou mít význam například při pohledu na toxicitu skládkových plynů. V případě skládek je velmi časté riziko kontaminace plynu nejrůznějšími ftaláty, jejichž původem jsou vyloužená změkčovadla z PVC a dalších plastů².

Pod pojmem technicky významné příměsi v bioplynu si lze představit ty minoritní složky, které mohou být zdrojem korozních problémů, dále jsou nositeli toxických vlastností nebo mohou způsobit další problémy při následném využití bioplynu, například pro energetické účely. Jedním z příkladů problematických minoritních složek v případě energetického zhodnocení plynu je přítomnost organokřemičitých látek, které škodí kogeneračním jednotkám svými abrazivními účinky ve spalovacích prostorách motorů. Kromě přítomnosti sloučenin křemíku je také závažným problémem vysoké množství sulfanu v plynu, které vlivem koroze způsobuje zkrácení životnosti motoru kogeneračních jednotek. Další problémovou skupinou látek v bioplynu jsou organohalogenové sloučeniny².

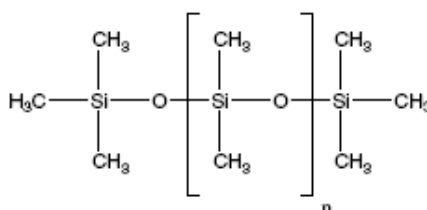
Pod názvem „silikony“ si lze představit různé technické oleje, mazadla či gely. Tento název je však již zažitý u populace, proto jeho používání těžko vytěsni pravý chemický název „siloxany“. Pojmenování těchto látek jako silikony vzniklo dříve, než byla známa jejich přesná chemická skladba. Nepřesný název vychází z mylného předpokladu, že při výrobě těchto látek hydrolýzou dialkyldichlorsilanů se tvoří látky podobné ketonům tak, jako při hydrolýze dichloralkanů vznikají ketony (ketON - silikON). Při detailním studiu celého procesu se však přišlo na to, že se jedná o látky s chemickým názvem siloxany².

Siloxany

Obrázek 1 znázorňuje strukturu siloxanů, která může být lineární (a) nebo cyklická (b):



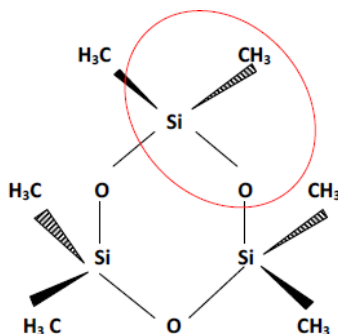
Obrázek 1: Struktura siloxanů: a – lineární, b – cyklická³



Obrázek 2: Lineární struktura siloxanů: (2n+6)methyl-(n+1)siloxan (n=1 : L2)³

Nomenklatura vychází z dimethylsiloxanové strukturní jednotky (**obrázek 3**)³.

Sil(icon) + ox(ygen) + (meth)ane



Obrázek 3: Cyklická struktura siloxanů

Cyklické siloxany mohou být také prezentovány na základě dimethylsiloxanové jednotky = D⁴:

3 dimethylsiloxanové jednotky = D₃ = Hexamethylcyklotrisiloxan

4 dimethylsiloxanové jednotky = D₄ = Oktamethylcyklotetrasiloxan

5 dimethylsiloxanových jednotek = D₅ = Dekamethylcyklopentasiloxan

6 dimethylsiloxanových jednotek = D₆ = Dodekamethylcyklohexasiloxan

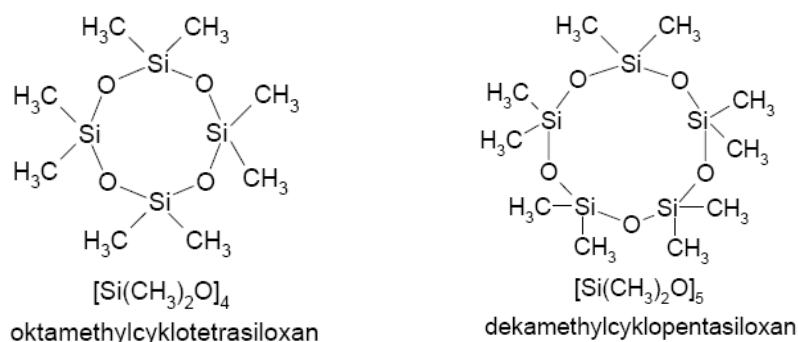
Následující **tabulka 1** znázorňuje přiřazení zkratk k jednotlivým siloxanům s chemickými vzorci, molekulovou hmotností, tenzemi par, bodem varu a rozpustností.

Tabulka 1: Siloxanové sloučeniny⁵

Název	Vzorec	Zkratka	Molekul.hm.	Tenze par	Bod varu	Rozpustnost
			g/mol	Pa/25°C	°C	(mg/l), 25°C
Hexamethylcyklotrisiloxan	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃	D ₃	222	1333,3	135	1,56
Oktamethylcyklotetrasiloxan	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	D ₄	297	173,3	176	0,056
Dekamethylcyklopentasiloxan	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	D ₅	371	53,3	211	0,017
Dodekamethylcyklohexasiloxan	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆	D ₆	445	2,7	245	0,005
Hexamethyldisiloxan	C ₆ H ₁₈ Si ₂ O	L ₂ , MM	162	4133,3	107	0,93
Oktamethyltrisiloxan	C ₈ H ₂₄ Si ₃ O ₂	L ₃ , MDM	236	52,0	150	0,035
Dekamethyltetrasiloxan	C ₁₀ H ₃₀ Si ₄ O ₃	L ₄ , MD ₂ M	310	73,3	193	-
Dodekamethylpentasiloxan	C ₁₂ H ₃₆ Si ₅ O ₄	L ₅ , MD ₃ M	384	9,3	220	-

Koncentrace siloxanů v bioplynu je závislá především na obsahu křemíku ve vstupní biomase, ze které bioplyn vzniká. Obvyklé koncentrace siloxanů v bioplynu, který je produkován rozkladem čistírenských kalů, se pohybují v jednotkách, maximálně desítkách mg/m³. Dlouhodobá měření obsahu siloxanů v bioplynu však ukazují, že jejich koncentrace v bioplynech, především v bioplynu z čistírenských kalů, neustále stoupají. Tento nárůst je zapříčiněn stále větší spotřebou produktů, obsahující nežádoucí sloučeniny křemíku⁶.

V bioplynech byly nad detekčním limitem objeveny cyklické siloxany se 4 a 5 stavebními jednotkami -SiO- (**obrázek 4**). Jedná se o látky s body varu v rozmezí 170 – 210 °C⁷.



Obrázek 4: Struktura OMCTS a DMCPS

Oktamethylcyklotetrasiloxan (dále jen OMCTS)

OMCTS je meziproduktem při výrobě polydimethylsiloxanů, které jsou hojně využívány v průmyslovém i ve spotřebním měřítku, a to včetně fermentačních procesů, výroby kávy, lehkých dietních drinků, adheziv, saponátů, čistících roztoků, detergentů, kosmetických výrobků či leštěnek⁸.

Dekamethylcyklopentasiloxan (dále jen DMCPs)

DMCPs se využívá především pro průmyslové aplikace, kterými jsou silikonové tekutiny a elastomery a v širokém rozsahu spotřebních produktů (kosmetika a toaletní potřeby). DMCPs se také používá jako činidlo při výrobě polymerovaných siloxanů, v kosmetickém průmyslu a při chemickém čištění, kde se tak stal bezpečnější alternativou za dříve využívaný perchlorethylen⁸.

Čistírenské kaly

Jak již se dá odvodit z názvu čistírenských bioplynových stanic, dochází zde ke zpracování čistírenského kalu. Než kal postoupí do procesu anaerobního rozkladu, je nutné, aby prošel stabilizací. Tento proces zajistí hygienickou nezávadnost a snižuje nebezpečnost pro životní prostředí. Pokud je to nutné kal ještě musí podstoupit proces hygienizace, kde dojde ke snížení patogenů obsažených v kalu⁹.

V procesu čištění odpadních vod vzniká „odpad“, tzv. kal, v němž se nachází nežádoucí složky, které se odstraní z odpadní vody. Kal obsahuje jak snadno, tak těžko rozložitelné sloučeniny, které se zpracovávají anaerobně, organický uhlík obsažený v kalu určuje produkci tzv. bioplynu¹⁰. Složení čistírenského kalu závisí na složení odpadní vody, která na čistírnu přiteče a celkový objem vyprodukovaných kalů záleží na použité technologii, druhu kanalizace a míře znečištění přitéklé odpadní vody. Množství produkovaného kalu také závisí na technologickém postupu zpracování kalu (zahušťování, desintegrace, stabilizace, odvodňování, desinfekce, sušení apod.)⁹.

Kal rozdělujeme na tři druhy: primární kal (PK), sekundární kal (SK) a směsný surový kal (SSK). Primární kal vzniká v usazovacích nádržích při mechanickém čištění. Odděluje se od znečištěné vody pouze gravitačně. Tento kal má zrnitou strukturu, protože je tvořen nerozpuštěnými látkami, které prošly lapákem šterku a lapákem písku. Sekundární kal má převážně vločkovitou strukturu, jeho složení je závislé na způsobu čištění. Vytváří se po biologickém stupni, kdy je odtahován z dosazovací nádrže do methanizační nádrže. Cestou dojde k zahuštění kalu, což znamená zvýšení koncentrace organické sušiny. Zahuštění se provádí gravitačně, filtrací nebo centrifugací. V methanizační nádrži dojde ke smíchání primárního kalu s přebytečným kalem a vzniku směsného surového kalu, který se využívá v procesu anaerobní fermentace⁹. Směsný surový kal, jak už bylo řečeno, vzniká smícháním primárního a sekundárního kalu. Tento kal se v anaerobním prostředí rozkládá, vzniklý bioplyn, je jímán a následně využíván. Bioplyn má většinou uplatnění přímo na čistírně, kde se využívá k vyhřívání vyhnívacích nádrží a k částečnému pokrytí energetických nároků spalováním v kogenerační jednotce¹¹.

Experimentální část

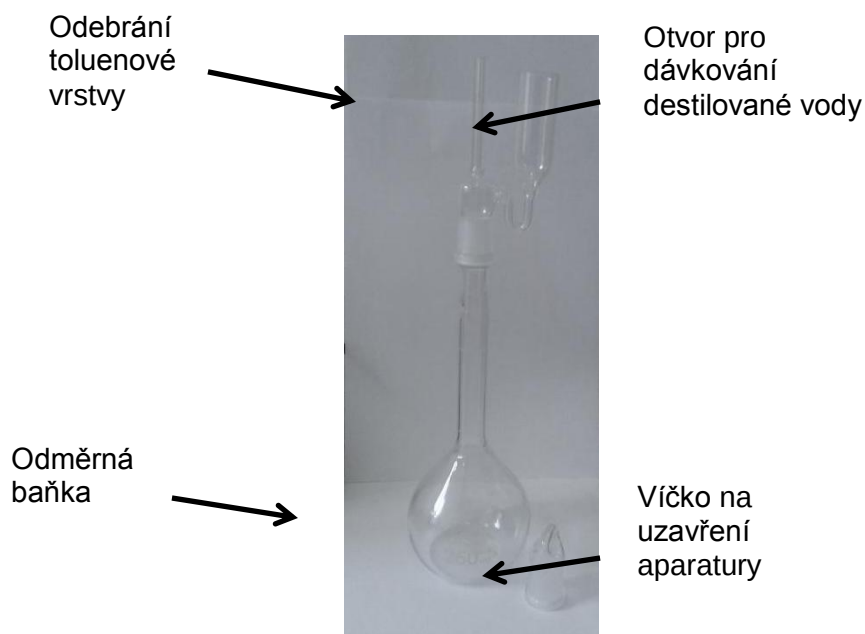
Experimentální část práce je zaměřena na mapování siloxanů ve vybraných výrobcích spotřební sféry jako možných zdrojů siloxanů a dále zjišťování přítomnosti siloxanů v čistírenském kalu, ze kterého vzniká bioplyn.

1. Mapování možných zdrojů siloxanů

Vybrané produkty byly podrobeny analýzám s cílem zjistit přítomnost organokřemičitých sloučenin. Vzorkování siloxanů je založeno na absorpčním způsobu zachytu sledovaných látek ve vhodném rozpouštědle. Zachycené siloxany jsou pak identifikovány na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem.

Z vybraných výrobků byly testovány: obličejový krém (hydratační noční krém), krém na ruce, přípravek pro usnadnění schnutí laku na nehty, vlasový kondicionér, prací prášek (sympký, gel i kapsle), aviváž, diabetický cukr a antikoncepční pilulka.

Kosmetické výrobky byly zváženy a kvantitativně převedeny do odměrné baňky. Následně byl každý vzorek rozpuštěn v 250 ml vody a extrahován toluenem. Pomocí mikroextraktoru (**obrázek 5**) a injekční stříkačky s jehlou byl vzorek odebrán a převeden do víalčky.



Obrázek 5: Mikroextraktor

Následně byli všechny vzorky do plynového chromatografu pomocí autosampleru, nastříkovaný objem byl 1 μ l. Jako nosný plyn bylo použito helium. Pro dělení směsi byla použita kolona RESTEK RTX-1 (100% dimethylpolysiloxan) o délce 30 metrů a vnitřním průměru 0,25 milimetrů. Tloušťka filmu stacionární fáze byla 0,1 μ m. Nástřik probíhal v dělicím módu 1:20. Molekulové hmotnosti fragmentů byly skenovány v rozsahu m/z = 10 až 400. Teplotní program analýzy byl následující: měření začínalo při teplotě kolony 50 °C s prodlevou 2 minut, dále teplota stoupala rychlostí 10 °C za minutu do 150 °C s prodlevou 1 minuty, poté teplota stoupala dál rychlostí 20 °C za minutu až do 250 °C s prodlevou 2 minuty. Tento teplotní režim kolony byl zvolen z důvodu rozsáhlých stanovení siloxanů v bioplynech různých zdroj¹². Z chromatogramu celkového iontového toku byly separovány vybrané ionty charakteristické pro analyzované siloxany (např. 281 charakteristický ion pro OMCTS nebo 355 pro DMCPs). Porovnáním ploch vybraných iontů s jejich plochami ve standardech obsahujících známé koncentrace obou sledovaných siloxanů byla určena koncentrace siloxanů ve vzorcích.

2. Identifikace siloxanů v čistírenském kalu

Přítomnost siloxanů v kalech byla zjišťována z toho důvodu, že vyhánáním směsného surového kalu ve vyhánivací nádrži (fermentorech) vzniká bioplyn, ve kterém jsou siloxany přítomny.

Kaly byly odebrány na čistírně odpadních vod pracující v termofilním režimu vyhánění, která zpracovává odpadní vody pocházející z velkoměsta. Analyzovány byly: kal primární, sekundární i směsný surový kal.

Každý kal je tvořen ze dvou fází -tuhé a kapalné, tyto fáze bylo nutné nejdříve od sebe separovat, aby mohly být testovány každá zvlášť. Fáze byly rozděleny podtlakovou filtrací. Büchnerova nálevka byla umístěna nad odsávací baňku a spoj byl utěsněn pryží. Baňka byla připojena na vodní vývěvu, čímž v odsávací baňce vznikl potřebný podtlak a došlo tak ke zvýšení rychlosti filtrace a oddělení fází. Obě fáze byly extrahovány toluenem (popsáno v předcházející kapitole) a analyzovány na plynovém chromatografu s koncovkou MS detektoru, který umožňuje identifikaci jednotlivých organokřemičitých sloučenin.

Výsledky a diskuse

1. Mapování možných zdrojů siloxanů

Vybrané výrobky ze spotřební sféry vykazovaly přítomnost organokřemičitých sloučenin. Potvrdilo se tím složení uvedené na etiketách těchto výrobků. Ve všech výrobcích byla stanovena přítomnost DMCPs (retenční čas DMCPs je 6,3 min). Nejvyšší koncentrace tohoto siloxanu byla v přípravku na snadnější schnutí nalakovaných nehtů a v hydratačním nočním krému na obličej. Nejnižší koncentrace DMCPs byla stanovena v gelovém pracím prostředku. V hydratačním nočním krému byl nalezen také siloxan OMCTS (s retenčním časem 4,6 min). Výsledky ze vzorkování možných zdrojů siloxanů jsou uvedeny v **tabulce 2**, stanovené množství siloxanů je uvedeno v jednotkách mikrogram na gram produktu. Všechny uvedené výsledky byly získány jako průměr měření dvou vzorků každého výrobku.

Tabulka 2: Stanovené koncentrace siloxanů v kosmetických a dalších výrobcích.

Výrobek spotřební sféry	Nalezený siloxan	Koncentrace siloxanu [µg/g]
Prací gel	DMCPs	13,4
Prací kapsle	DMCPs	21,8
Prací prášek	DMCPs	879,2
Aviváž	DMCPs	13,6
Vlasový kondicionér	DMCPs	22,1
Obličejový krém	OMCTS	6,6
	DMCPs	1 752,5
Diabetický cukr	DMCPs	85,2
Antikoncepce	DMCPs	58,2
Přípravek na nehty	DMCPs	10 359,3

2. Identifikace siloxanů v čistírenském kalu

Pro zjištění přítomnosti siloxanů v kalu byly použity kaly z čistírny odpadních vod pracující v termofilním režimu vyhívání. Jednalo se o primární kal, sekundární kal a směsný surový kal, měření se provádělo vždy v obou fázích, kapalně i pevně.

V kapalně fázi byly stanoveny siloxany OMCTS a DMCPs, které se nacházely ve všech třech druzích kalů. Nejvíce bylo OMCTS nalezeno v primárním kalu a nejméně v sekundárním kalu. DMCPs byl identifikován v nejvyšší koncentraci v kalu primárním a nejnižší v směsném surovém kalu. Výsledky získané z měření jsou shrnuty v **tabulce 3**. Všechny koncentrace siloxanů, které byly stanoveny v odpadním kalu, jsou uvedeny v jednotkách mikrogram na gram kalu. Všechny uvedené výsledky byly získány jako průměr měření dvou vzorků každého kalu.

Tabulka 3: Nalezené siloxany a jejich koncentrace v odpadním kalu v kapalně fázi

Kal v kapalně fázi	Nalezený siloxan	Koncentrace siloxanu [µg/g]
Primární kal	OMCTS	0,018
	DMCPs	0,548
Sekundární kal	OMCTS	0,021
	DMCPs	1,207
Směsný surový kal	OMCTS	0,004
	DMCPs	0,089

Ve třech druzích kalů v pevné fázi byly nalezeny siloxany OMCTS a DMCPs. OMCTS se nacházel v nejvyšší koncentraci u směsného surového kalu a v nejnižší u sekundárního kalu. DMCPs byl nalezen v nejvyšší koncentraci v primárním kalu a nejnižší koncentrace byla v sekundárním kalu. Zjištěné koncentrace siloxanů v odpadním kalu v pevné fázi jsou shrnuty v následující **tabulce 4**, uvedení koncentrace siloxanů jsou v jednotkách mikrogram na gram kalu. Všechny uvedené výsledky byly získány jako průměr měření dvou vzorků každého kalu.

Tabulka 4: Nalezené siloxany a jejich koncentrace v odpadním kalu v pevné fázi.

Kal v pevné fázi	Nalezený druh siloxanu	Koncentrace siloxanu [µg/g]
Primární kal	OMCTS	0,057
	DMCPs	3,164
Sekundární kal	OMCTS	0,028
	DMCPs	1,959
Směsný surový kal	OMCTS	0,122
	DMCPs	5,395

Závěry

Při mapování siloxanů ve výrobcích z oblasti spotřební sféry se potvrdila přítomnost organokřemičitých sloučenin, které byly uvedené na etiketách. V nejvyšších koncentracích byl u všech testovaných vzorků nalezen DMCPs a pouze v jednom z výrobků také OMCTS. Je potřeba zdůraznit, že používání siloxanů celosvětově vzrůstá, jelikož jsou tyto produkty stále častěji komercializovány. Úměrný vzrůst obsahu siloxanů je tedy očekáván také v bioplynech, které vznikají právě fermentací organického materiálu obsahující siloxany.

Analýzám byl podroben také čistírenský kal, pro zjištění přítomnosti siloxanů. Identifikace siloxanů probíhala ve všech třech druzích kalu – primárním, sekundárním a směsném surovém kalu. Ve všech vzorcích byl nalezen OMCTS i DMCPs. Ve vyšších koncentracích byl stanoven DMCPs, což je způsobeno koncentracemi siloxanů ve zpracovávaném materiálu. Směsný surový kal, jako substrát pro výrobu bioplynu, je získán smícháním primárního a sekundárního kalu, tudíž jsou koncentrace sledovaných siloxanů právě zde nejvyšší. Z pohledu výskytu siloxanů v různých fázích testovaných kalů, se siloxany v nejvyšší koncentraci vyskytují v pevné fázi sekundárního kalu, což je způsobeno tím, že sekundární kal má po biologickém stupni čištění převážně vločkovitou strukturu, vhodnou pro adsorpci ve vodě málo rozpustných siloxanů. Naproti tomu primární kal, vznikající po mechanickém čištění odpadních vod, disponuje spíše zrnitou strukturou, pro zachyt siloxanů nevhodnou. Z obou jmenovaných kalů je pak tvořen tzv. směsný surový kal, dále využívaný v procesu anaerobní fermentace, ze kterého se naadsorbované siloxany dostávají při methanizaci do vzniklého bioplynu. Významnou roli při přechodu siloxanů z kalu do bioplynu má také samotná teplota fermentace, koncentrace siloxanů v bioplynu jsou přímoúměrné teplotě vyhívání.

Literatura

1. Kolektiv autorů: *Plynárenská příručka-150 let plynárenství v Čechách a na Moravě*; GAS; Praha 1997.
2. Straka F. A kol.: *Bioplyn – třetí zkrácené vydání*, Gas, Praha 2010.
3. Schweigkofler M., Niessner R.: Removal of siloxanes in biogases, *Journal of Hazardous Materials*, B83, 2001, 183-196.
4. Dewil R., Appels L., Baeyens J.: Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes, *Energy Conversion and Management*, Vol 47, 2006, 1711-1722.

5. Palczewska-Tulinska M., Oracz P.: Selected Physicochemical Properties of Hexamethylcyclotrisiloxane, Octamethylcyclotetrasiloxane and Decamethylcyclopentasiloxane, *Journal of Chemical Engineering Data*, 50, 2005, 01711-1719.
6. Procházková A., Ciahotný K.: Odstraňování sulfanu a siloxanů z bioplynu využívaného v kogeneračních jednotkách, *Sborník konference Bioplyn 2008*, 8. – 9. 4. 2008, České Budějovice, ISBN: 978-80-7328-167-0.
7. Procházková A., Vrbová V., Ciahotný K., Hlinčík T.: Organokřemičité sloučeniny v bioplynu a jejich negativní vliv na motory kogeneračních jednotek, *Paliva*, 4, 2012, 55-60.
8. Horii Y., Kannan K.: Survey of organosilicon compounds, including cyclic and linear siloxanes, in personal-care and household products, *Arch. Environ Contam Toxicol.*, 2008, 55 (4), 701-710.
9. Pospěch L.: Zkušenosti s bioplynem na Ústřední čistírně odpadních vod v Praze, *Sborník konference Bioplyn 2009*, 8. – 9. 4. 2009, České Budějovice, ISBN: 978-80-7328-194-6.
10. Huppmann R., Lohoff W. H., Schröder F. H.: Cyclic siloxanes in the biological waste water treatment process—Determination, quantification and possibilities of elimination, *Fresenius J Anal Chem*, 1996, 354, 66–71.
11. Yamada Y., Kawase Y.: Aerobic composting of waste activated sludge: Kinetic analysis for microbiological reaction and oxygen consumption, *Waste Management*, 26, 2006, 49–61.
12. Procházková A.: Odstraňování organických sloučenin křemíku z bioplynu, disertační práce, VŠCHT Praha, 2012.

Mapping of siloxanes in biogas production process

Alice PROCHÁZKOVÁ, Barbora MIKLOVÁ

Institute of Chemical Technology, Department of Gas, Coke and Air Protection, Prague

Summary

The issue of organosilicon compounds in the biogas is beginning to emerge in the last few years and is directly associated particularly with the increasing potential of a wide variety of products of daily life, containing siloxanes. These compounds are very often found in various products used in industrial scale, but also in homes. These include detergents, shampoos, deodorants and various types of cosmetics. Most low molecular weight siloxanes leaking rapidly into the atmosphere, some siloxanes ends up in waste water or in landfills, when the consumer washes or dispose of used product or its packaging. Higher concentrations of siloxanes can be found in the biogas produced by anaerobic digestion of sewage sludge. In contrast, the biogas generated from the decomposition of organic biomass or animal excrement in the agricultural biogas plants, with siloxanes almost absent. Since siloxanes are not in any way harmful or dangerous, many operators of wastewater treatment plants and landfills have never heard of them. However, if the use of biogas for energy purposes, the siloxanes become one of the most monitored and controlled contaminants in biogas.

Since the available literature focuses on the extent to mapping siloxanes in the resulting biogas is a contribution to describe the results obtained mapping potential sources of siloxanes from the selected beauty products, together with analyzes of sewage sludge from municipal sewage treatment plants, which are substrates for the formation of sludge gas. The paper also compares the determined concentration of siloxanes in the solid and liquid phases of primary and secondary sewage sludge.

Keywords: biogas, siloxanes, resources, mapping, sewage sludge.

Utilization of various barium compounds as sulphates remover

**Tomislav ŠPALDON, Jozef HANČULÁK, Oľga ŠESTINOVÁ,
Lenka FINDORÁKOVÁ, Tomáš KURBEL**

*Institute of Geotechnics of the Slovak Academy of Sciences
Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovak Republic
e-mail: spaldon@saske.sk*

Summary

Acid mine drainage, known as AMD are more prevalent in areas where sulphide ores were mined, in Slovakia it was in Smolník, Pezinok, Šobov and Slovinky. These waters are characterized by a high value of sulphates, metals, such as Cu, Fe, Mn, etc. and low pH. Such water causes almost devastating conditions for the healthy life of fish and other organisms. Smolník creek was in the '90s marked as the worst surface flow in Slovakia, in fifth degree of contamination. Considering these facts was the research work oriented to the removal of sulphates from model solutions similar to AMD using barium compounds.

This paper presents results obtained from reacting barium carbonate, barium chloride and barium hydroxide with sulphate containing model solution. Sulphate concentration decrease was monitored at various concentrations of barium and sampling at 30 min., 60 min. and 120 minutes. Using various barium compounds we decreased sulphates values under 1 mg.l^{-1} . Whereas limit for sulphates is 250 mg.l^{-1} , it is logical that achieved results are highly under allowed limits. Results of the experiments were illustrated and described in tables and graphs.

Keywords: waste water, precipitation, AMD, sulphate removal, barium compounds

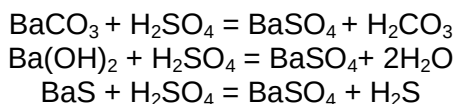
Introduction

Sulphate is a common constituent of many natural waters and wastewaters, which is present as a dissolved compound in seas and oceans or as insoluble salt (e.g., gypsum-layers). Industrial wastewaters are responsible for most anthropogenic emissions of sulphate into the environment. Domestic sewage typically contains between 20 and 500 mg.l^{-1} sulphate while certain industrial effluents may contain several thousands of milligrams per liter. The main source of sulphate in the laboratory wastewaters is the use of sulphuric acid in many routine chemical analyses. Sulphur compounds are also present in wastewaters used in the research activities, such as those from the pulp and paper industry, the food processing industry and the photographic sector, among others. The damage caused by sulphate emissions is not direct, since sulphate is a chemically inert, non-volatile, and non-toxic compound. However, high sulphate concentrations can unbalance the natural sulphur cycle. The accumulation of sulphate-rich sediments in lakes, rivers and sea may cause the release of toxic sulphides that can provoke damages to the environment ¹.

A number of methods are currently used to promote the removal of dissolved sulphate. They include reversed osmosis, electro dialysis, or nanofiltration, which are expensive, can be poisoned by impurities, and require a post-treatment of the brine. Ion exchange, biological treatment – by sulphate-reducing bacteria capable of reducing sulphates to sulphides by dissimilatory bioenergetic metabolism ² and chemical precipitation are also systems used for sulphate-rich effluents treatment. Chemical precipitation is a widely used, proven technology for the removal of metals and other inorganic compounds, suspended solids, fats, oils, greases, and some other organic substances (including organophosphates) from wastewater. Previous investigators have reported successful reduction of soluble sulphate from water by formation of calcium aluminate and sulphotoaluminates, and from pure and waste sulphuric acid/lime suspension by formation of calcium sulphate. Chemical precipitation through the addition of barium or calcium salts is an alternative, mainly if applied to the treatment of wastewaters that contain high sulphate concentrations ¹.

Barium salts treatment

Chemical treatment of mine water using lime or limestone will remove sulphates from 1500 to 2000 ppm depending on the solubility of gypsum. Gypsum solubility depends on the composition and ionic strength of the solution. Baryte (BaSO_4) is a highly water insoluble salt, this makes it a suitable phase to remove SO_4^{2-} from mine water. The barium salts commonly used for sulphates removal by precipitation are BaCO_3 , Ba(OH)_2 and BaS after following reactions:



Chemical treatment of mine water using barium salts has proved to be capable of removing sulphates to less than 250 ppm³.

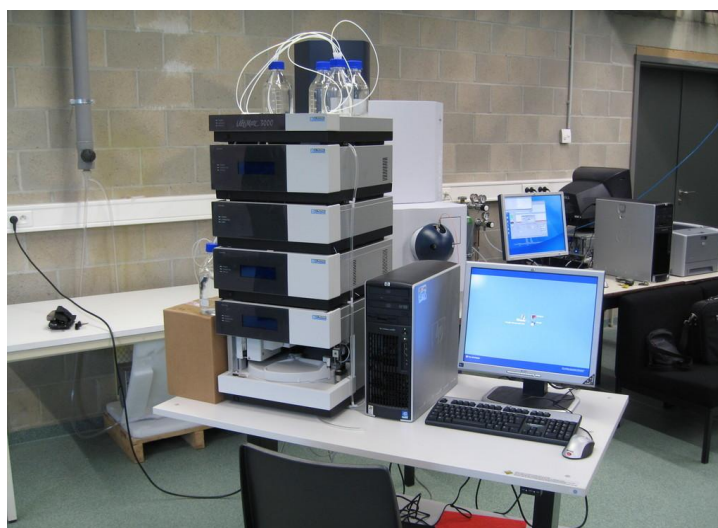
Both barium hydroxide and barium sulphide are highly effective in removing dissolved sulphate over the entire pH range. Barium carbonate is less effective under neutral to strongly alkaline conditions and under very acidic conditions; sulphate removal by barium carbonate is strongly reduced. This sulphate treatment process can also be modified to include the removal of dissolved metals from AMD water⁴.

All three processes can remove sulphate from solution from very high levels to within regulatory standards. In the case of BaS and Ba(OH)_2 acidic solutions can be treated directly, although in practice some lime treatment is required for very acidic solutions to prevent metal hydroxide precipitation on the surface of the barium salt. The process additionally removes transition metals, Mg, NH_3 and, to a limited extent, Na. Thus the overall TDS (total dissolved solids) is lowered as well as the concentration of deleterious elements. Ba(OH)_2 causes significant CaSO_4 precipitation improving sulphate removal by up to 30%, but increasing the volume of sludge requiring disposal. A major benefit of the process is that valuable by-products are created, the sale of which can be used to offset treatment costs. In the BaCO_3 and BaS processes sulphur, metals and barium salts can be commercially produced while NaHS is produced in the Ba(OH)_2 process⁵.

Material and methods

A synthetic solution, similar to AMD from shaft Pech from beginning of 20th century, when sulphate values were in range 4000 – 5000 mg.l^{-1} (old mine Smolník in Slovakia) was used as feed water. Solution was prepared with distilled water, FeSO_4 , CuSO_4 and H_2SO_4 . Solution contained approx. 4200 $\text{mg SO}_4^{2-}.\text{l}^{-1}$, (real value in the year 2009 was only 2320 $\text{mg SO}_4^{2-}.\text{l}^{-1}$)⁶, 450 mg Fe.l^{-1} , 1.56 mg Cu.l^{-1} and pH was 3.91. Lime was used for pH changing, to value 11.7 for better metal precipitation from solution. Pre-treated solution containing about 2400 $\text{mg SO}_4^{2-}.\text{l}^{-1}$ after “lime treatment” was used in next study. Cu values decreased from 132 mg.l^{-1} to 0.07 mg.l^{-1} and Fe from 450 mg.l^{-1} to 0.05 mg.l^{-1} /measured by method AAS – Varian/. For next experiment distilled water, Ca(OH)_2 , BaCO_3 , Ba(OH)_2 and BaCl_2 were used. Sulphate analysis was performed on Ion Chromatograph DIONEX 5000 (**Fig. 1**), pH was measured by pH meter MeterLab PHM 210 and solutions were stirred by magnetic heating stirrer Heidolph MR-hei standard.

Figure 1: Ion Chromatograph DIONEX 5000



In this part of experiments we used solution with pH = 11.7, by gradual adding of lime. Influence of lime dosing on pH value is illustrated on **Fig. 2**. This value was achieved by dosing 5.8 g lime per liter. BaCO₃, Ba(OH)₂ and BaCl₂ was used for SO₄²⁻ removal. Using 500 ml beakers with stirring 30 minutes at 500 r.p.m were carried out batch studies on sulphate removal from synthetic solution. Then were samples filtered threw filter paper Munktell /blue/ grade 391 and measured. The reduction of sulphate concentration was monitored by sampling at 30 min., 60 min. and 120 min. Changes of sulphate concentrations in monitored solutions are described in **Table 1, 2 and 3** and illustrated on **Figures 3, 4 and 5**.

Table 1: Sulphate removal by BaCO₃⁷

BaCO ₃ [g.l ⁻¹]	0	A	1	2	3	4	5	6	7
30 min	3988	2485	1950	1037	502	31.7	2.4	1.09	0.96

Sulphates in [mg.l⁻¹]

A pre-treatment by Ca(OH)₂

Table 2: Sulphate removal by Ba(OH)₂

Ba(OH) ₂ [g.l ⁻¹]	0	A	1	2	3	4	5	6	7
30 min	4249	1987	1548	689	394	61.71	18.29	10.44	2.67
60 min	4249	1987	1568	725	388	61.74	19.02	10.91	2.96
120 min	4249	1987	1532	726	392	51.33	16.18	10.96	1.31

Sulphates in [mg.l⁻¹]

A pre-treatment by Ca(OH)₂

Table 3: Sulphate removal by BaCl₂

BaCl ₂ [g.l ⁻¹]	0 [g.l ⁻¹]	A	1 [g.l ⁻¹]	2 [g.l ⁻¹]	3	4	5	6	7
30 min	4642	2422	2033	1498	445	90.02	1.90	0.7	0.37
60 min	4642	4622	2037	1454	442	88.12	1.86	1.5	0.45
120 min	4642	2422	2047	1490	449	91.19	2.17	0.9	0.18

Sulphates in [mg.l⁻¹]

A pre-treatment by Ca(OH)₂

Figure 2: Influence of lime dosing on pH value

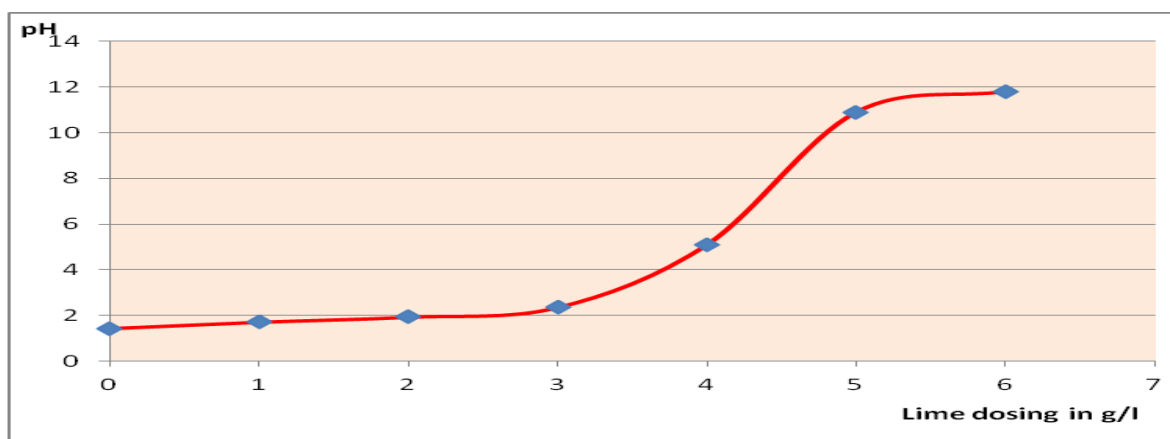
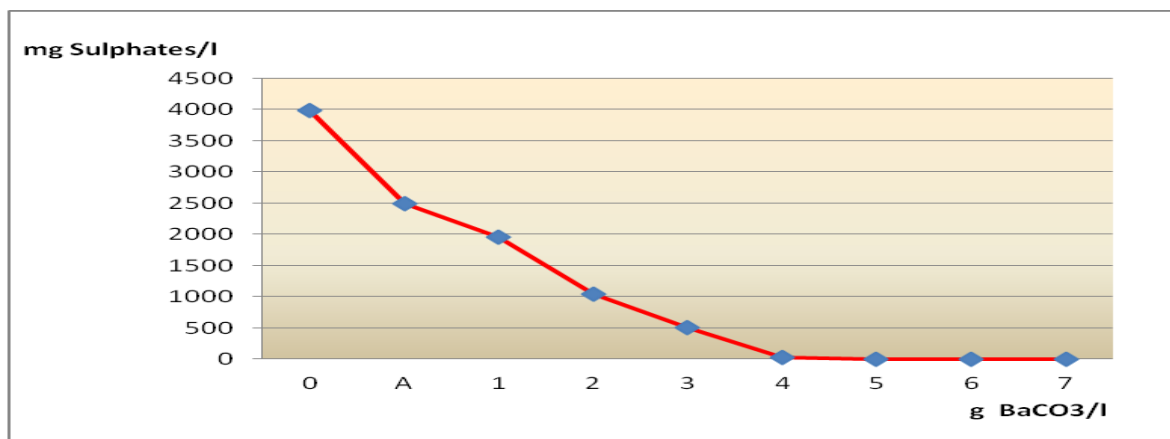
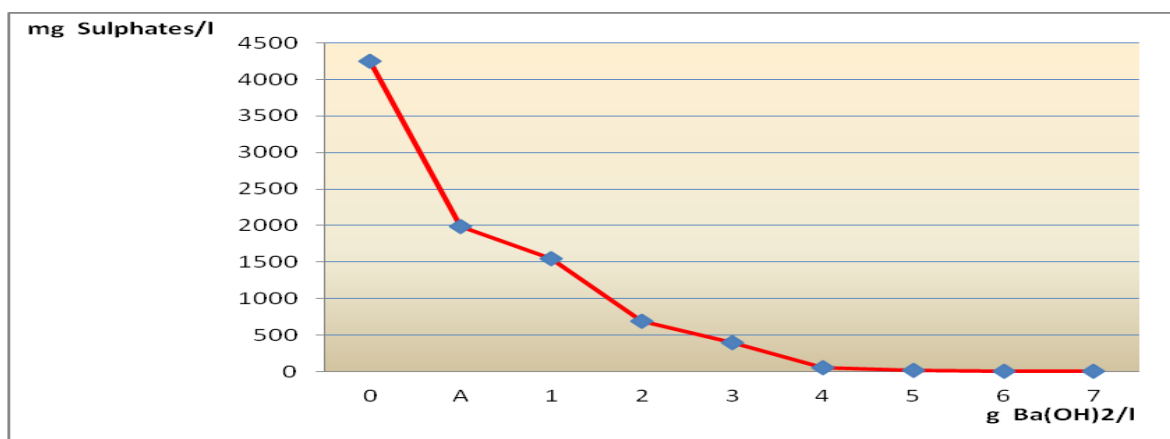


Figure 3: Relation of sulphate removal on dosing BaCO_3



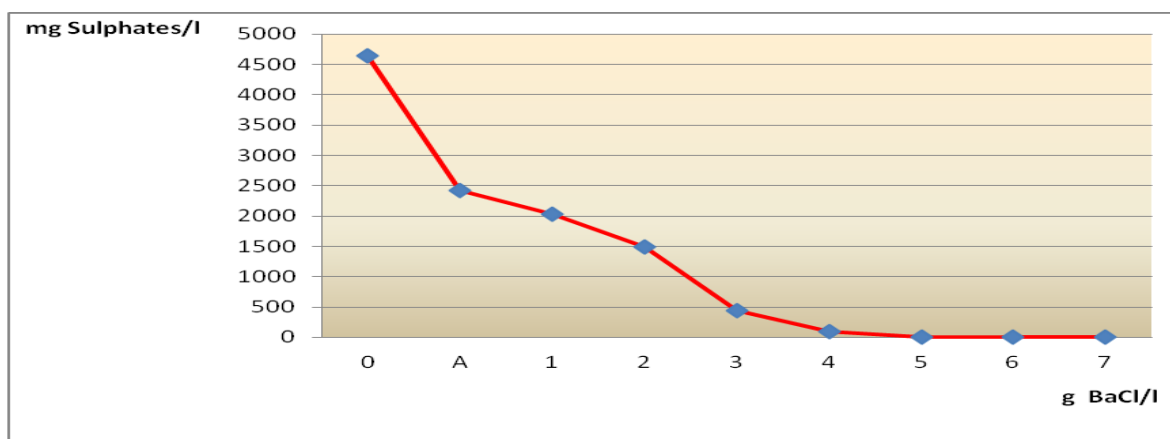
A- pre-treatment by $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Figure 4: Relation of sulphate removal on dosing of $\text{Ba}(\text{OH})_2$



A- pre-treatment by $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Figure 5: Relation of sulphate removal on dosing of BaCl_2



A- pre-treatment by $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Results and Discussion

Tables 1 – 3 show the feed water composition before and after the pre-treatment with lime and then with various barium compounds. During the pre-treatment with lime, sulphate was decreased from 4500 mg.l^{-1} to 2400 mg.l^{-1} . During “Ba treatment”, sulphate was lowered to almost zero value. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ precipitated almost all metals as metal hydroxides. Before the iron is precipitated it is oxidized from iron (II) to iron (III). $\text{Ba}(\text{OH})_2$ and BaCO_3 precipitated sulphate as BaSO_4 . Tests with BaCO_3 were sampled only at 30 min of stirring and following tests ($\text{Ba}(\text{OH})_2$ and BaCl_2) at 30, 60 and 120 minutes of stirring. Measured Ba values were in range $0.1 - 3 \text{ mg.l}^{-1}$ /AAS-Varian/ in dependence on added barium. During sulphate reducing of lower sulphates values in the water, usage of barium will be considerably lower than in this model solution.

Conclusions

All the barium processes (BaCO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ and BaCl_2) can be used for complete removal of sulphate provided that the water is neutralized with lime. In the case of $\text{Ba}(\text{OH})_2$ process, acid water can be treated directly with the barium salts without neutralization⁸. During lime treatment, sulphate was lowered from 4400 mg.l^{-1} to 2000 mg.l^{-1} . Almost all metals were precipitated as hydroxides. During Ba treatment, sulphides were decreased to less than 10 mg.l^{-1} ⁹. Tables 1, 2 and 3 show that 30 minutes of Ba stirring with treated water is absolutely satisfactory. Longer time of stirring is ineffective and needless. Dosing of 4 grams of Ba in all cases is comfortable for reaching drinking water quality. Next steps of this research will be: change of pH to lower values – 7.5 and 5, and recovery of Ba from sludge. And absolutely last step will be experiments with sulphate reduction from real mine water from shaft Pech, which is the most contaminated outflowing water by sulphates in Slovakia.

Acknowledgement

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

References

1. Benatti, C.T. et al. Sulphate removal from waste chemicals by precipitation. *Journal of Environmental Management*, 90, 2009, p.504 – 511.
2. Jenčárová, J. and A. Luptáková. The effect of preparation of biogenic sorbent on zinc sorption, *Acta Montanistica Slovaca*, 16 (2), 2011, p.154 – 158.
3. Madzivire, G. *Removal of sulphates from South African mine water using coal fly ash*, a thesis for the degree of Magister Scientiae in Chemistry, Department of Chemistry, University of the Western Cape, November 2009.
4. INAP, International Network for Acid Prevention, *Treatment of Sulphate in Mine Effluents*, Lorax Environmental, October 2009.
5. Bowell, R.J.. *A review of Sulphate Removal Options for mine waters*. International Mine Water Association Symposium, Newcastle upon Tyne, UK, 2004.
6. Kupka, D. et al. Effluent water quality and the ochre deposit characteristics of the abandoned Smolník mine, East Slovakia, *Acta Montanistica Slovaca*, 17 (1), 2012, p.56 – 64.
7. Špaldon, T. et al. Methods of Sulphates and Heavy Metal Removal from Acid Mine Drainage (AMD), *Waste Forum*, 3, 2012, p.126 – 130.
8. Adlem, J.L. et al. *Treatment of Sulphate-rich Mining Effluents with the Barium Hydroxide Process and Recovery of Valuable By-products*. 4th International Mine Water Congress, Ljubljana, Slovenia, 1991.
9. Marré, J.P. et al. *Treatment of Mine Water for Sulphate and Metal Removal Using Barium Sulphide*. Mine Water and the environment, IMWA, Springer-Verlag, 2004.

Spôsoby znižovania obsahu síranov pomocou rôznych zlúčenín bária

Tomislav ŠPALDON, Jozef HANČULÁK, Oľga ŠESTINOVÁ,
Lenka FINDORÁKOVÁ, Tomáš KURBEL

Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45 Košice, 043 53, Slovensko

e-mail: spaldon@saske.sk

Súhrn

Kyslé banské vody, známe pod názvom AMD (z angl. acid mine drainage) sa vyskytujú hlavne v oblastiach, kde sa ťažili sulfidické minerály, na Slovensku napríklad v Smolníku, Pezinku, Šobove a Slovinkách. Tieto vody sú charakteristické vysokou hodnotou síranov, kovov ako Cu, Fe, Mn a nízkou hodnotou pH. Takéto vody spôsobujú takmer zničujúce podmienky pre zdravý život rýb a iných organizmov. Smolnícky potok bol v 90-tych rokoch označený ako najhorší povrchový tok na Slovensku, v 5 stupni znečistenia.

Článok sa zaoberá znižovaním obsahu síranov z modelového roztoku s vlastnosťami podobnými banskej vode z ložiska Smolník. Testovali sa tri zlúčeniny bária, a to uhličitan bárnatý, chlorid bárnatý a hydroxid bárnatý. Táto séria pokusov prebiehala pri hodnote pH 11.7. Bola dokázaná vysoká účinnosť znižovania hodnoty síranov z hodnoty cca 4600 mg.l⁻¹ na hodnotu okolo 1 mg.l⁻¹. Ďalšou etapou výskumu bude testovanie týchto zlúčenín na reálnych banských vodách a taktiež pri nižších hodnotách pH.

Kľúčové slová : odpadová voda, zrážanie, AMD, odsírovanie, zlúčeniny bária

The use of migration tests in constructed wetlands

Pavel ŠIMEK^a, Ivan LANDA^b, Marek MERHAUT^b, Andrea Juanola FREIXAS^a

^a Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, Praha 6 – Suchbát, 165 21, Czech Republic, e-mail:

simekp@fzp.czu.cz,

^b Institute of Hospitality Management in Prague, Svidnická 506/1, 181 00 Praha-Troja, e-mail: i.landa@email.cz

Summary

Constructed wetlands (CW) are being used to treat mainly municipal waste water in recent times i.e. water from households, restaurants, guest houses or hotels. Their number is constantly increasing, as they have proved their advantage to retain water in landscape and enhance supply of groundwater. Effectiveness of treating process is limited due to the dependence on climatic conditions and a type and degree of residual pollution, while not only artificial, but also natural wetlands function as constructed wetlands. That's why more attention is paid to the evaluation of practical experience and research of constructed wetlands in order to increase their safety and environmental performance. It is being proved that their performance depends on many factors causing that the effectivity of treatment processes in various sections of CW can be quite different from the usual deep-rooted assumptions. Migration tests are appropriate for studying and verification of cleaning processes heterogeneity. It is an effective method of continuous evaluation of their performance and for quantification of hydraulic condition changes. The principle of migration tests is the dotation of indicator at the CW inlet and measuring its concentration in the effluent. Then the parameters of CW are calculated from obtained breakthrough (concentration) curve. Within Research oriented works there have been carried out a migrating test based on model constructed wetlands in the village called Křešín in Hořovice area. The resulting concentration curve and calculated parameters indicate a properly functioning wetland but the preferential flow in CW has been created. In spite of some unclarity and inaccuracy provisionally associated with migration tests, this type of tests is suitable for appraisal of correct design of constructed wetlands and observation of their changes of performance over times.

Keywords: sewage treatment, tracer tests, indicator

Introduction

The experience of recent years show ^[1, 2] that constructed wetlands (hereinafter referred as CW), which are also included in the group of so-called artificial wetland systems are very suitable systems not only for treating municipal waste water, but also for the treatment of waste water from small and medium-sized communities ^[3], mainly because there is very efficient water recycling that can be infiltrated into rock background. This causes accumulation of groundwater supplies and increasing its utilizable amount for drinking water supply.

The main advantages of CW are its cleaning efficiency, relatively low operating costs and simple operation ^[4]. Despite the fact, that designing of constructed wetlands received considerable attention ^[5, 6, 7], the main methodological approach remains based on the principle of "black box", which recognizes the input and output parameters of purified water. We still have limited knowledge about complexity of treatment processes (i.e. in space and time) in the bed of the CW. The main reason is that the physico-chemical and chemical interactions between soil, vegetation, purified water and microorganisms are not well known ^[4] and change over time. It is shown that there are rare works which would provide definition and prognosis of these interactions which depend on the time-varying temperature, changing pH, Eh, concentration of specific substances and especially changing hydraulic parameters, which occur as a result of water plant root ingrowth into the CW system.

The current trend in CW research is focused on the mathematical methods of transformation process modelling but mainly on performing experiments in real ground conditions of selected areas. The main aim of these experiments is to obtain such information on cleaning processes which could enable to verify results of mathematical modelling and characterize these processes^[8]. We can classify migration tests among such experiments. They enable determination of the migration parameters of solid substrate which is penetrated by root system. Also hydraulic parameters can be identified, such as flow rate coefficient of the cleaning layers, and also the integral value of Darcy's filtration coefficient. From the ecological perspective use of these tests is interesting for the research of the transformation and degradation of specific substances, i.e. pharmaceuticals, chemicals disrupting endocrine glands or linear alkyl benzene sulphates^[2], but also a large group of cytostatics, contraceptives, etc.

Most of the CWs are built for final treatment of waste water from households, hotels, restaurants, guest houses, etc. The attention has been also aimed to their use for the purification of mine water^[9] and runoff water located in the road vicinity in the Czech Republic.

The CWs are commonly used abroad for treatment of waste water from refineries, fuel depots, chemical plants, paper mills, tanneries, textile mills, slaughterhouses and water remaining after spirits and wine manufacturing. The CW systems are either being built with the aim to improving the quality of water in flushing agriculture areas.

The main cleaning processes taking part in cleaning water are:

- Degradation by microorganisms;
- Adsorption by plants;
- Nitrification – denitrification
- Adsorption

For example Thoet et al^[10] describes degradation processes and plant adsorption of substances contained in waste water whereas alerted by Su et al.^[6] both mechanisms are dependent on the residence time. The processes of nitrification and denitrification and adsorption on a substrate were studied for instance by Ronkanen, Kløvem^[11].

From an instrumental perspective, the migration processes are studied based on the results of chemical analysis of point or area water samples and of organic matter bound to the content of CW. The influence of temperature and pH on purification processes have been examined for example by^[12, 13, 14]. According to our research, almost no one has been interested in easily interpreted parameters, such as the evaluation of the temperature field and the spatial heterogeneity of pH in the CW bed which is interesting. One of the few people who has dealt with the measurement of the temperature of waste water at the inlet and outlet of the wetland is Kadlec^[15]. Some research works focused on the study of thermal heterogeneity of CW bed were carried out in the period from 2009 to 2011 in the Department of Environmental Engineering CULS.

There is only a restricted number of those who dedicate their work to the actual usage of migration tests to study spatial heterogeneity of CW, for example Knowles^[1] who performed a migration test, in which the concentration of the indicator at different points was determined and heterogeneity of the CW was found. This type of migration testing is much more expensive than standard testing. Knowles^[1] confirmed that it is possible to draw up a concentration curve (C - t) with two peaks which correspond to migration of the purified substances on preference routes. The drawback of his work is that it completely ignores the influence of temperature and changes in permeability of grave content of the root filter grown through by root system during the year. It is considered important that all the parts of the CW are proved not to participate equally on cleaning process. Therefore we focused on how to increase the information value of migration tests in our research.

Migration testing

Should we work on the assumption that the content of CW is almost always inhomogeneous it is logical that there must be a difference in its share of cleaning effect when it also reflects heterogeneity of treated water flow due to the formation of dead zones. The cleaning effect does not need to come to pass, in fact. Preferential flow zones are decisive, which thus can have an insufficient effect due to the fact that residence time is also insufficient. This creates a hydraulic flow of water in terms of shortcuts, in which water flows relatively quickly. In contrast, there are zones in which water in the pores is virtually

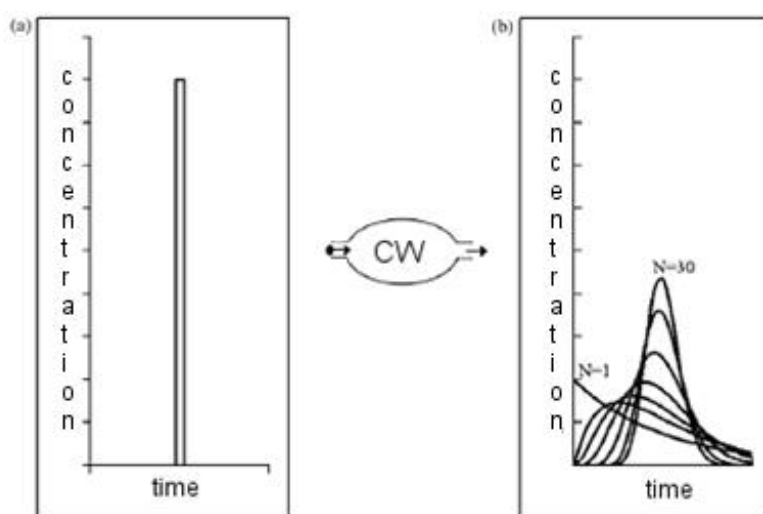
stationary. To study a similar phenomenon it is convenient to use thermometric measurements, as in cold seasons warmer zones correspond/equal to places with better penetration of treated waste water and vice versa. These zones can only be defined. Yet this information is important to build a mathematical model of content flow into the CW and subsequent assessment of the influence of heterogeneity on migration processes. To describe the CW bed it is worked on the assumption described by e.g. ^[16]. It is based on the assumption that CW can be mathematically described as a homogeneous reactor. Levenspiel ^[16] carried out the pulse migration test. He pulse-injected different tracers (rhodamine, bromide, chloride) with a predetermined concentration into the inflow of treated waste water. As a concentration measurement result at the outlet of the constructed wetland he constructed a concentration curve and calculated the total residency time. It was confirmed that a decisive influence on the residence time is laid on a streamlined network structure i.e. the flow conditions in the CW bed. Su et al. ^[6] also constructed similar input and output curves. Figure 1 shows the concentration curve at the inlet and outlet of the wetland ^[15].

Similarly focused works on the determination of the average hydraulic residence time and obtaining the information about the residence time distribution (RTD) were conducted by other authors ^[16, 17, 18].

There can be two basic schemes applied when designing migration tests. In the first case, the migration test is performed during the operation of CW. In the other case, which is less common, the CW is out of service. According to our experience, the first method is more informative, because hydraulic and hydro-chemical conditions are stationary. Furthermore, this type of test enables using substance contained in treated water as an indicator.

From the point of boundary conditions the injection of the tracer may be continuous or pulse. Preparation of the indicator is thus dependent on the desired concentration and the amount, on the necessary injection time and even the size of the CW. All these factors affect the projected duration of the test and the cost of realization. Generally, the higher the indicator contrasts and lower sorption capacity (the ability to bind to the contents of CW), the more representative the test is. It is always necessary to consider the aim of the test ^[19, 18]. According to some authors the organic dye can be used as an indicator without any previous modifications ^[1].

Figure 1: The concentration curve at the input (a) and output (b) of the CW, N = number of tanks in series ^[15]



The aim possible to observe during the migration tests can be for instance:

- Quantitative determination of migration parameters
- Determination of flow heterogeneity
- Definition of preferential zones
- Assessment of CW cleaning ability.

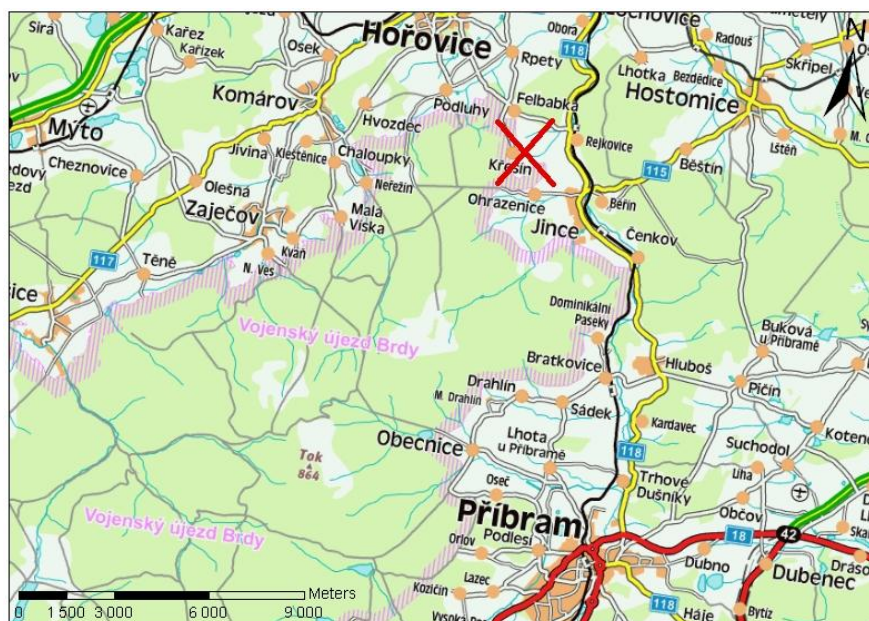
In many cases, it is often sufficient to assess the concentration curve qualitatively. It is possible to deduce the processes occurring in the CW bed, especially when the tests are performed repeatedly in different growing seasons or under different technological conditions. For example:

- Asymmetric shape of the curve with prolonged end can represent dead zones and individual preferential flow pathways^[20].
- Relatively small and flat end of the curve and large recovery of tracers suggests that diffusion of tracer into dead zones is negligible or that the zones do not exist^[20].
- Two or more peaks constitute a parallel paths of preferential flow^[1]. The curve formed by small peaks is likely to be only uncertainty in the sampling and calculation^[21].
- Curve with a large standard deviation is most likely caused by short path flowing^[22].
- Big difference between the observed residence time and the nominal residence time indicates the presence of dead zones in the system of recirculation zones^[22].
- If the indicator shows up relatively quickly at the outlet of the wetland regarding the nominal retention time and its concentration increases sharply (presence of one of the preferential flow paths), then migration parameters are valid only for that part of the wetland where this preferential flow appears. Conversely, if the concentration curve is flat with a gradual growth of concentration (homogeneous flow in wetlands) then the derived parameters can be considered valid for the entire volume of the wetland^[22].

Experimental part

To verify the theoretical base and information usability of the migration tests in CW, the model CW was chosen, located in the village called Křešín at Hořovice area in the Brdy hills, 15 km to the north of Příbram town (**Figure 2**).

Figure 2: Field locations in the map^[23]



The CW is relatively small with sufficiently dense root system of aquatic plants, among which common reed (*Phragmites australis*) and reed canary grass (*Phalaris arundinacea*) dominate. The CW is concluded of three linearly interconnected tanks with horizontal subsurface flow. There is crushed stone fraction 32 - 63 mm in inlet and outlet zone of CW. Self-filling tanks are filled with laundered quarry stone fraction 8 - 12 mm (gravel). Tanks are insulated by waterproof foil of PHD with geotextile protective layers. There is a drainage sewer, which is packed in coarse gravel in the inlet and outlet side of CW. The Capacity of CW is designed for 200 equivalent inhabitants (the actual number of inhabitants is 104), and its total area is 895 m² (345, 300 and 250 m²). The width of the inlet edge is 32 m. There are distributive pits from polypropylene and with haunching between the tanks. The 24 hours flow (Q_{24}) is 36 m³.d⁻¹. During the experiment the average value of outflow from the CW was 17 m³.d⁻¹ and hydraulic load was 19,3 l.m³.d⁻¹. Efficiency reaches 90% according to the Czech Environmental Inspectorate (CEI) report. Control samples of water are regularly collected four times a year at the output in accordance with the Code. Values of the parameters are for BOD₅, COD-Cr and non-polar substances equal to 5, 20; 27; <2 mg.l⁻¹ respectively. The values are from November 2012 and they are type A, i.e. a two-hour sample coalesced 8 sub-samples of the same volume every 15 min.

The test was performed in October 2012 according to the following scheme. The indicator was injected at the inflow of the wetland, its concentration was measured at the outlet. Inlet and outlet are placed on the longitudinal axis of symmetry wetland. The indicator we used was potassium bromide. It is one of the most used indicators for CW and generally for the migration tests. This indicator is widely used for its qualities such as stability (it belongs to the group of non-reactive indicators), a relatively simple and inexpensive determination of concentration and availability. During migration test a scheme of pulse injection of indicator was used, i.e. indicator was injected only during a short period of time (the order of minutes). The total weight of the injected indicator was 100 g, dissolved in 10 l of tap water. The indicator was injected into fully operating CW at the inlet of the wetland to the pre-treatment tank. Its concentration was determined from the effluent water from CW. At the outflow from CW the automatic sampler Sigma SD 900 was placed. Samples were taken in intervals of five hours, for 33 days. Water samples were transported in plastic bottles of 0.2 litres. Determination of the concentration of bromide in aqueous solution was carried out in the laboratory of the Faculty of Agrobiological Sciences, Food and Natural Resources, Czech University of Life Sciences in Prague. The ion chromatography method was used as an analysis method. A curve was constructed using the results of chemical analysis of samples. It was possible to assess the peculiarities of CW bed from the breakthrough curve shape.

Figure 3: Overview of the constructed wetlands.



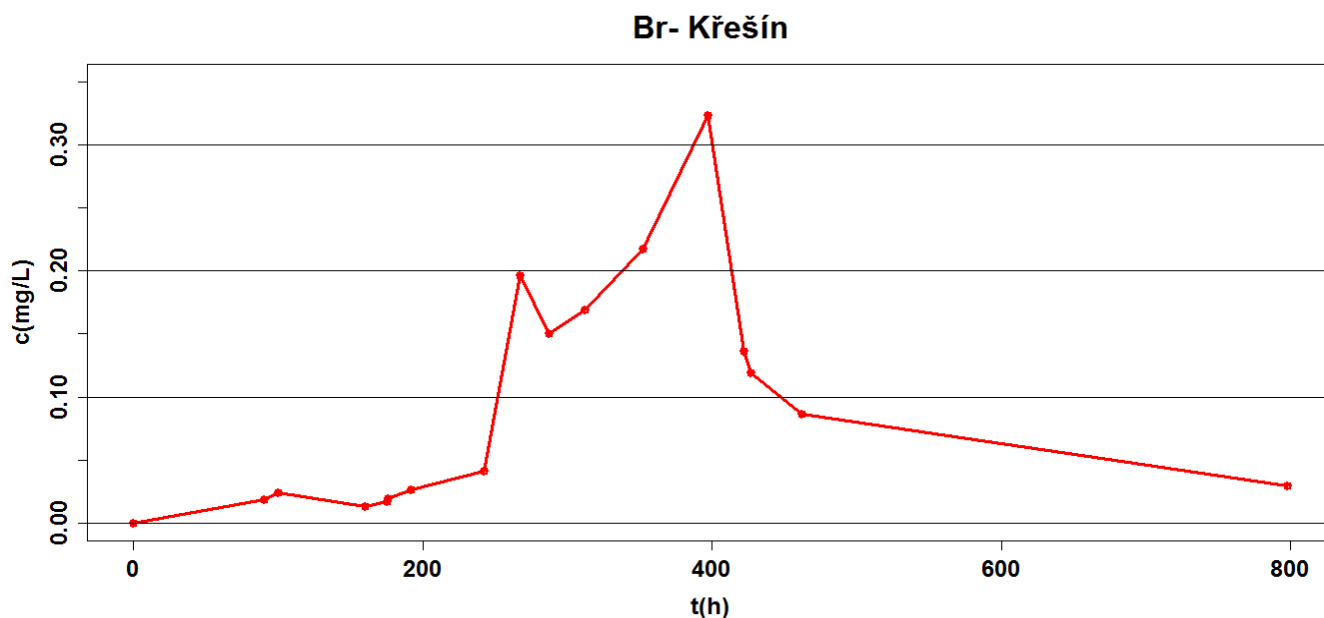
Results and discussion

The basic evaluation of the resulting concentration (breakthrough) curve was on the basis of a shape of the curves and their characteristic points based on literature. Since the indicator was injected at pre-treatment tank, further dilution occurred and the time of injection was prolonged. The injection of indicator took longer than originally anticipated. The preliminary breakthrough time was calculated for a maximum of 14 days. It turned out that the necessary monitoring period should have been longer, since no concentration curve of the CW indicator breakthrough was achieved.

This means that the actual residence time was longer than the theoretical nominal residence time, which confirms our initial assumption that the shape of the curve reflects the gradual washout indicator from dead zones, whose location and effect was not known. Generally, the flow rate reduces with the dead zones proportion increase as well as their homogeneity with the same hydraulic difference between the input and output level. This relatively banal finding provides not banal practical conclusion, with the reduction of the flow rate in the CW bed, its hydraulic resistance increases, which may lead to CW blockade. This practically leads to rapid decline in cleaning efficiency of the CW. The formation of hydraulic dead zones generally conditioned the construction of CW, the corners of the CW bed represent areas with low flow velocity. Thus not the entire wetland participates in cleaning process. This negative effect, discovered during the CW operation, cannot be easily reduced when the CW operates. Therefore, it is important to minimize the effect of dead zones during designing a construction project, which may be often very difficult as the specific area for the construction is usually given beforehand. The CWs with inlet and outlet part made of the gravel filter, to/from which the water comes in/out should be prioritized which would be the simplest preliminary step.

From our concentration curve from the area (**Figure 4**), it is evident that two concentration maxima corresponding to two basic preferential flow paths were formed.

Figure 4: Concentration curve ($Br^- - t$) at the outlet of the wetland terrain, where c = concentration of bromide, t = time (Red = empirical data, blue = probable course).



The whole process of indicator penetration based on the information from the curve above, can be qualitatively described as follows. The first stage was characterized as relatively rapid penetration and growth of the indicator concentration in the first preferential zone. Meanwhile some portion of the indicator absorbed into less permeable blocks of vegetation root system. Afterwards a temporary decrease in the concentration of the indicator can be observed. Subsequently, we can observe the effect of indicator penetration to the second preferential zone, which is probably longer and in addition it

provides a lower sorption of indicator into blocks. This migratory route becomes essential regarding the penetration of indicator during the observation period. It should be noted that this type of curve with two maxima is possible also for cases where there is a continuous change in hydraulic conditions at the inlet of water into CW. In this case, we assumed the intake of waste water being almost constant during the migration time of indicator.

The average residence time was calculated from concentration curve $t_m = 462$ h (equation 1) ^[24]. The equation is given below:

$$t_m = \frac{\int_0^{\infty} tc(t)dt}{\int_0^{\infty} c(t)dt} \quad (1)$$

Where $c(t)$ = concentration in t time.

It is therefore bigger than the theoretical nominal residence time (t_n), equal to 372 h. We consider the difference in residence times as demonstration of the presence of dead zones. Their localisation was not the testing aim. We deduced the large impact of preferential flow on the cleaning ability of the tested CW from the rapid increase of the concentration and from the two peaks.

Furthermore, index of hydraulic efficiency of CW (λ) was calculated ^[25] according to the equation 2 the value is 1.1. The equation has the form of:

$$\lambda = t_p/t_n \quad (2)$$

Where t_p = time to peak concentration, t_n = nominal residence time.

Our calculated value of $\lambda = 1.1$ by Persson et al. ^[22] shows a very good hydraulic efficiency of CW we tested, which can thus be considered as well-designed. To improve the situation and reduce the impact of dead zones and preferential flow on tested site it would be reasonable to increase the effective volume of water at CW. Due to good hydraulic efficiency of the CW and small population in the area, we consider the control samples of type A representative. But the influence of preferential flow can be better tracked per samples of type B i.e. a twenty four-hour sample coalesced 12 sub-samples of the same volume every 2 hours.

Conclusion

The results obtained during this test were in accord with original presumption, i.e. the zone with very slow flow of waste water occurs even at well-designed CW. Also zones with increased velocity appear and the cleaning efficiency can be thus insufficient. This means that flow in the entire CW bed is almost never uniform.

From a practical point of view, it is always important to assess if the CW meets the limits for discharge of treated wastewater. If the operational requirements are met, as in this test case, there is no reason to make any changes in its operation and design. In a situation where the ability of cleaning is reduced and/or the volume of treated wastewater has been increased, the migration tests suggest a suitable solution, and the mathematical modelling could be used properly as well.

A possible solution would be to exchange the point of influent into the linear influent, to modify the vegetation cover or to create barriers in the CW bed to reduce the negative impact of preferential flow and thus to increase the residence time of wastewater flow in the CW. Our results confirmed the importance of using migration tests for testing the effectiveness of the CW when cleaning mainly municipal wastewater from households, hotels, guesthouses, mostly from villages and small towns.

Acknowledgements

This study was awarded by grant of Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences Prague, No. 20124266.

We also thank the CW operators of Křešín village for their helpfulness and making the migration field test possible.

References

- [1] Knowles P. R., Griffin P., Davies P.A.: Complementary methods to investigate the development of clogging within a horizontal sub-surface flow tertiary treatment wetland. *Water research* 44, 320 (2010).
- [2] Vymazal J.: The use constructed wetlands with horizontal sub-surface flow for various types of wastewater. *Ecological engineering* 35, 1 (2009).
- [3] Kadlec R. H.: The inadequacy of first-order treatment wetland models. *Ecological Engineering* 15, 105 (2000).
- [4] Toscano A., Langergraber G., Consoli S., Cirelli G. L.: Modelling pollutant removal in a pilot-scale two-stage subsurface flow constructed wetlands. *Ecological engineering* 35, 281 (2009).
- [5] Suliman F., Futsaether C., Oxaal U., Haugen L. E., Jenssen P.: Effect of the inlet–outlet positions on the hydraulic performance of horizontal subsurface-flow wetlands constructed with heterogeneous porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 87, 22 (2006).
- [6] Su T.-M., Yang S.-Chi, Shih S.-Shu, Lee H.-Y.: Optimal design for hydraulic efficiency performance of free-water-surface constructed wetlands. *Ecological engineering* 35, 1200 (2009).
- [7] Garcia J., Chiva J., Aguirre P., Alvarez E. Sierra J. P., Mujerieg R.: Hydraulic behaviour of horizontal subsurface flow constructed wetlands with different aspect ratio and granular medium size. *Ecological Engineering* 23, 177 (2004).
- [8] Schmid B. H., Hengl M. A., Stephan U.: Salt tracer experiments in constructed wetland ponds with emergent vegetation: laboratory study on the formation of density layers and its influence on breakthrough curve analysis. *Water Research* 38, 2095 (2007).
- [9] Černík M. et al.: *Geochemie a remediace důlních vod*. Aquatest, Praha (2008).
- [10] Toet, S., Van Logtestijn, R.S.P., Kampf, R., Schreijer, M., Verhoeven, J.T.A.: The effect of hydraulic retention time on the removal of pollutants from sewage treatment plant effluent in a surface-flow wetland system. *Wetlands* 25, 375 (2005).
- [11] Sherman B.S., Trefry M.G., Davey P.: Hydraulic characterisation of a constructed wetlands used for nitrogen removal via a dual-tracer test. *International Mine Water Conference*, 19.– 23. 10. 2009, Pretoria, South Africa (2009).
- [12] Bachand P., Horne A.: Denitrification in constructed free-water surface wetlands: II. Effects of vegetation and temperature. *Ecological Engineering* 14, 17 (2000).
- [13] Lu S., Hu H., Sun Y., Yang J.: Effect of carbon source on the denitrification in constructed wetlands. *Journal of Environmental Sciences* 21, 1036 (2009).
- [14] Kadlec R. H.: The effects of wetland vegetation and morphology on nitrogen processing. *Ecological engineering* 33, 126 (2008).
- [15] Levenspiel O.: Chemical reaction engineering. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38, 4140 (1999).
- [16] Werner T. M., Kadlec R. H.: Wetland residence time distribution modeling. *Ecological Engineering* 15, 77 (2000).
- [17] Salhani N., Stengel E.: A comparative study of the gas exchange potential between three wetland species using sulfur hexafluoride as a tracer. *Ecological Engineering* 18, 15 (2001).
- [18] Lin A. Y. - Ch., Debroux J.-F., Cunningham J. A., Reinhard M.: Comparison of rhodamine WT and bromide in the determination of hydraulic characteristics of constructed wetlands. *Ecological Engineering* 20, 75 (2003).
- [19] Stern D. A., Khanbilvardi R., Alair J. C., Richardson W.: Description of flow through a natural wetland using dye tracer tests. *Ecological Engineering* 18, 173 (2001).
- [20] Simi, A. L., Mitchell C. A.: Design and hydraulic performance of a constructed wetland treating oil refinery wastewater. *Water Science and Technology*, 40, 301 (1999).

[21] Małoszewski P., Wachniew P., Czupryński P.: Hydraulic Characteristics of a Wastewater Treatment Pond Evaluated through Tracer Test and Multi-Flow Mathematical Approach. Polish Journal of Environmental Studies 15, 105 (2006).

[22] Persson J., Somes N. L. G., Wong T. H. F.: Hydraulics efficiency of constructed wetlands and ponds. Wat. Sci. Tech. 40, 291 (1999).

[23] Národní geoportál INSPIRE, <http://geoportal.gov.cz/web/guest/map>

[24] Ronkanen A.-K., Kløve B.: Use of stable isotopes and tracers to detect preferential flow patterns in a peatland treating municipal wastewater. Journal of hydrology 347, 418 (2007).

[25] Koskiaho J.: Flow velocity retardation and sediment retention in two constructed wetland /ponds. Ecological Engineering 19, 325 (2002).

Využití migračních zkoušek v kořenových čistírnách odpadních vod

Pavel ŠIMEK^a, Ivan LANDA^b, Marek MERHAUT^b, Andrea Juanola FREIXAS^a

^a Fakulta životního prostředí, Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, Praha 6 – Suchbátka, 165 21, e-mail: simekp@fzp.czu.cz,

^b Vysoká škola hotelová v Praze, Svidnická 506/1, 181 00 Praha-Troja, e-mail: i.landa@email.cz

Souhrn

Kořenové čistírny odpadních vod jsou v poslední době stále více využívány při dočišťování, hlavně komunálních odpadních vod tj. vod z domácností, restaurací, penzionů či hotelů. Jejich počet se neustále zvyšuje, neboť se prokázala jejich výhoda při zadržení vody v krajině a obohacení zásob podzemních vod. Omezující je závislost účinnosti dočišťovacích procesů na klimatických podmínkách a stupni a typu zbytkového znečištění, kdy funkci kořenových čistíren plní nejen umělé, ale i přirozené mokřady. Proto se věnuje zvýšená pozornost vyhodnocení praktických zkušeností a výzkumu kořenových čistíren s cílem zvyšování jejich ekologické bezpečnosti a výkonu. Ukazuje se, že jejich výkon je závislý na mnoha faktorech způsobujících, že čistící efektivnost může být v dílčích částech tělesa čistírny zcela odlišná od běžně vžitých předpokladů. Pro studium a ověřování heterogenity čistících procesů jsou vhodné migrační zkoušky. Jde o efektivní metodu průběžného zhodnocování jejich výkonu a kvantifikaci změny hydraulických podmínek. Principem migračních zkoušek je dotace indikátoru na přítoku do kořenové čistírny a měření jeho koncentrace na odtoku. Z výsledné průnikové (koncentrační) křivky jsou následně vypočítány parametry kořenové čistírny. V rámci výzkumně zaměřených prací byla uskutečněna migrační zkouška na modelové kořenové čistírně v obci Křešín na Hořovicku. Výsledná koncentrační křivka a vypočtené parametry indikují správně fungující mokřad, ve kterém ale došlo k vytvoření preferenčního proudění. I přes některé nejasnosti a nepřesnosti, které jsou prozatím s migračními zkouškami spojené, je tento typ zkoušek vhodný pro posouzení správného vyprojektování kořenových čistíren a sledování změny jejich výkonu v čase.

Klíčová slova: čištění odpadních vod, stopovací zkoušky, indikátor

Potenciálne využitie oxidu titaničitého ako adsorbenta farbív

Renata HODOSSYOVÁ^a, Eva CHMIELEWSKÁ^a, Jana DONOVALOVÁ^b

^aKatedra environmentálnej ekológie, ^bChemický ústav, Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika,

e-mail: chmielewska@fns.uniba.sk

Súhrn

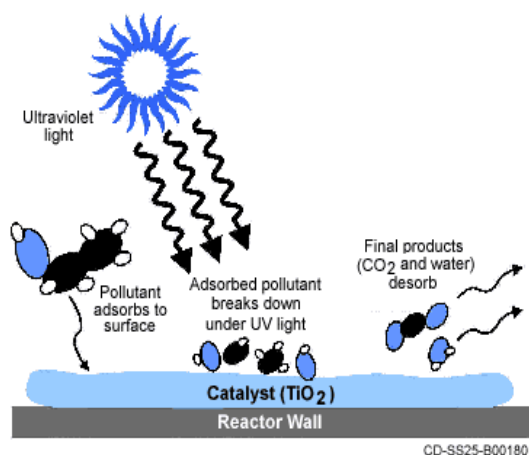
Oxid titaničitý získaný od spoločnosti Centralchem Bratislava, s.r.o. sa odskúšal na jeho účinnosť adsorpcie potravinárskeho azofarbiva Acid red 18 z jeho vodných roztokov. Z experimentálnych výsledkov a predradených kinetických meraní sa vypočítali Freundlichova a Langmuirova izoterma. Účinnosť adsorpcie azofarbiva na oxid titaničitý sa zvýšila so znížením pH roztokov.

Kľúčové slová: fotovoltaika, oxid titaničitý, azofarbivo AR 18, adsorpcia, izoterma

Úvod

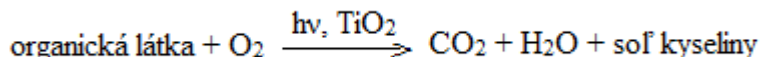
Zo zlúčenín titánu má najväčšie využitie oxid titaničitý, ktorý sa pod názvom titánová bieloba (čistý TiO_2) používa ako biely pigment v rade aplikácií. Je mimoriadne chemicky stály, zdravotne nezávadný, má vysokú kryciu schopnosť a patrí preto medzi najkvalitnejšie dostupné biele pigmenty. V praxi sa využíva pri výrobe farieb, v sklárskom a keramickom priemysle, pri výrobe vysoko kvalitného papiera, ako plnidlo pri výrobe plastických hmôt a niektorí výrobcovia ho pridávajú aj do zubných pást. Taktiež sa využíva v potravinárskom priemysle pod označením E 171 ako potravinárske farbivo na bielenie mlieka, žuvačiek, želé, krmív pre zvieratá, pretože prechádza tráviacim traktom bez zmeny. Odhadom viac ako 90% celosvetovej spotreby zlúčenín titánu tvorí práve oxid titaničitý.^{1,2}

Viacero rokov prebieha tiež výskum polovodičov na báze TiO_2 . Sú perspektívne z environmentálneho hľadiska ako fotokatalyzátory pri degradácii organických polutantov z vôd. Oxid titaničitý je schopný vplyvom ultrafialového žiarenia štiepiť molekuly vody na veľmi reaktívne hydroxilové radikály. Dopovaním TiO_2 dusíkom alebo niektorými prechodnými kovmi možno dosiahnuť, že bude schopný fotokatalyticky rozkladať organické polutanty aj v oblasti viditeľného svetla (**obrázok 1**).^{3,4,5} V súčasnosti je TiO_2 tiež predmetom výskumu pri výrobe čistej energie, ako napr. vodíkovej alebo solárnej.^{6,7}



Obrázok 1: Schéma funkčnosti fotokatalytického pôsobenia oxidu titaničitého na polutanty³

Najväčším problémom pri čistení odpadových vôd býva odstránenie perzistentných a toxických látok, ktoré sa vo vodách vyskytujú vo veľmi nízkych koncentráciách. Jednou z pokročilých metód čistenia je fotokatalytická degradácia (fotomineralizácia) organických polutantov za použitia koloidných polovodičových fotokatalyzátorov typu TiO_2 . Pri procese fotomineralizácie s využitím fotokatalyzátorov dochádza k úplnej oxidácii organických zlúčenín na jednoduché anorganické látky ako sú H_2O a CO_2 a to bez vzniku sekundárnych polutantov.⁸ Tento proces možno sumárne vyjadriť nasledujúcou rovnicou:



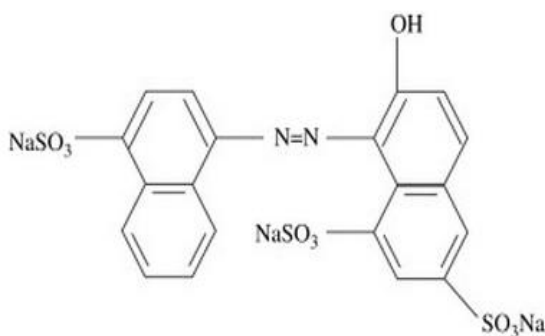
Medzi ďalšie výhody oxidu titaničitého patrí netoxickosť, nerozpustnosť vo vode a v bežných rozpúšťadlách, pomerne nízka cena a chemická stabilita.⁹

Výskum a vývoj nových fotovoltaičných kolektorov napreduje rýchlym tempom. Doposiaľ boli najrozšírenejšie kremíkové fotovoltaičné články, ktoré tvoria 94 % ponuky na trhu. Alternatívu pre existujúce solárne články založené na kremíku ako aj pre tenkovrstvové solárne články predstavujú články s využitím pigmentov (Dye-sensitized solar cells, DSSC). DSSC sú podobné ako tradičné elektrochemické články. Ich základným konštrukčným prvkom sú vysoko porézne elektródy s veľkým špecifickým povrchom, rozsahom cca $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Elektródy sú vyrobené z nanokryštálického oxidu titaničitého (TiO_2) s tenkou vrstvou pigmentu. Ako pigmenty sa pre tieto účely používajú aj azofarbivá (napr.: alizarínová žltá R, alizarínová žltá 2G, atď.).^{10,11,12} Acid red 18 (AR 18) je syntetické azofarbivo, ktoré sa používa v potravinárstve. Je dobre rozpustné vo vode. V niektorých krajinách (USA, v Nórsku a Fínsku) sa považuje za karcinogén, preto je momentálne evidované v zozname zakázaných látok vo Federálnej asociácii liečiv USA (FDA).¹³

Experimentálna časť

Použité chemikálie

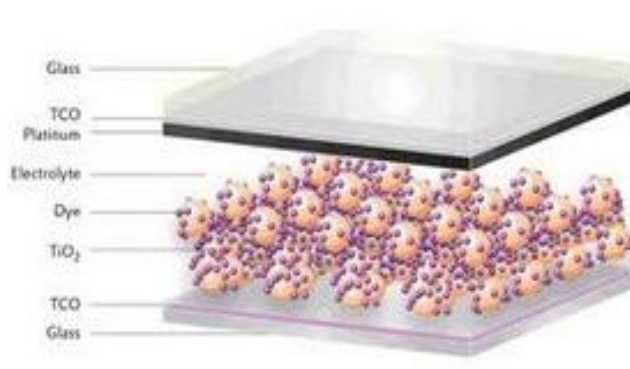
Na prípravu modelových roztokov sa použilo azofarbivo Acid red 18 (Sigma-Aldrich Corp., USA) so sumárnym vzorcom $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$ a štruktúrou (**obrázok 2**):



Obrázok 2: Štruktúra Acid red 18

Na úpravu pH roztokov bol použitý 1M roztok NaOH (p.a., Lachema Brno, Česká republika) a koncentrovaná kyselina octová (99 %; CH_3COOH , Sigma Chemicals, Austrália).

Ako adsorbent sa odskúšal TiO_2 , (p.a., Centralchem, Bratislava, Slovenská republika) – prášok bielej farby (oxid titaničitý vyrábaný firmou EVONIK Ind. s komerčným názvom Degussa P25 dosahuje $S(\text{BET})$ cca $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a má hustotu $3,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; v podstate ide o aerodisperznú pastu - aeroxid TiO_2 - v organickom rozpúšťadle, aby nedochádzalo k jeho agregácii pri použití u DSSC – **obrázok 3**).



Obrázok 3: Funkčná schéma použitia TiO_2 aeroxidu Degusa P25 pre DSSC

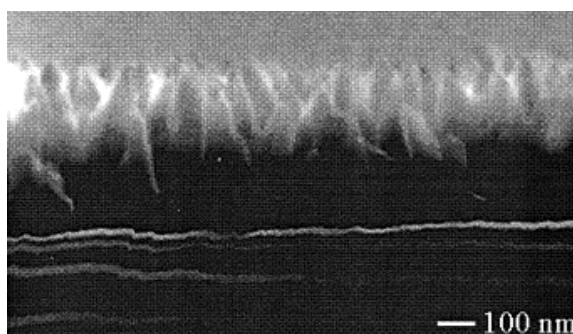
Použité prístroje a zariadenia

Koncentrácie vodných roztokov azofarbiva AR 18 boli stanovené na UV–VIS spektrofotometri 8452 A HEWLETT PACKARD, USA. Spektrá látok boli merané v kremenných kyvetách (dĺžka optickej dráhy 1 cm) pri absorpčnom maxime $\lambda_{\text{max}} = 506 \text{ nm}$.

Pri laboratórnych prácach a adsorpčných experimentoch boli použité: horizontálna laboratórna trepačka Water Bath Shaker, Type 357 ELPAN (210 kmitov/min), Poľsko; laboratórne analytické váhy (elektronické) RADWAG XA 220, Česká republika; centrifúga s uhlovým rotorom CENCOM 700 1240, Intertec, s.r.o. a pH-meter Inolab WTW, Nemecko.

Výsledky a diskusia

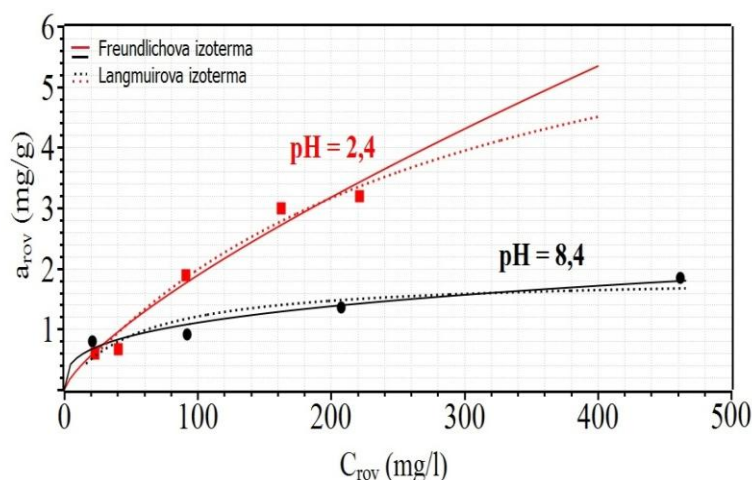
Oxid titaničitý sa v prírode vyskytuje ako rutil alebo anatas. Umelo pripravený adsorbent (CAS 13463-67-7, rutilový typ) je vyrobený sulfátovou metódou s klasickou povrchovou úpravou Al+Si.¹⁴ Vzhľadom k tomu, že oxid titaničitý je významným komponentom novej generácie fotovoltických článkov (**obrázok 4**), v rámci nášho modelového výskumu sme odskúšali jeho vlastnosti ako adsorbenta azofarbiva AR 18 z vodného roztoku v bežných laboratórnych podmienkach. Predmetné laboratórne skúšky sme realizovali tiež na základe výsledkov predchádzajúcej diplomovej práce¹⁵, podľa ktorej je acid red aj po ožarovaní fokusovaným vizuálnym svetlom s použitím 500 W halogénovej žiarovky fotostabilné. V našich štandardizovaných laboratórnych podmienkach sme ani po 5 hod. dynamického kontaktu azofarbiva s oxidom titánu a teda za dosiahnutia rovnováhy systému nezaznamenali vizuálne odfarbovanie roztokov. Tieto dôvody boli preto smerodajné pre záverečné interpretácie výsledkov.



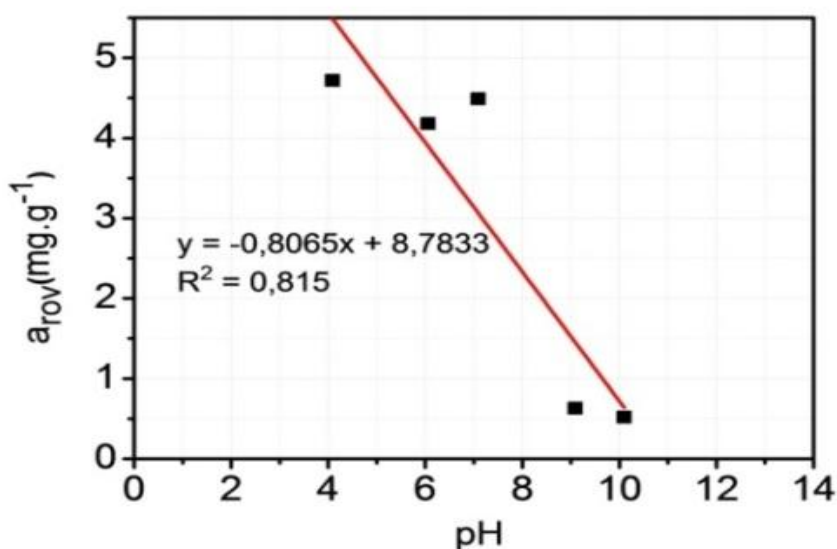
Obrázok 4: Mikrotopografia povrchu oxidu titaničitého pod elektrónovým mikroskopom

Na prípravu zásobného roztoku azofarbiva sme použili Acid red 18 s východiskovou koncentráciou 60 mg/l pre kinetické merania a koncentračný rozsah od 50 do 400 mg/l pre vyhotovenie adsorpčných izoterm. Izotermy sa vyhotovili v dvoch prostrediach modelových roztokov s rozdielnym

pH (**obrázky 5 a 6**), nakoľko sa v priebehu experimentov zistilo, že pH roztoku významne ovplyvňuje adsorpciu tohto azofarbiva na povrchu oxidu titaničitého.



Obrázok 5: Adsorpčné izotermy pre študovaný TiO_2 a vodné roztoky AR 18; $T = 20^\circ\text{C} \pm 0,2$



Obrázok 6: Závislosť adsorpčnej kapacity TiO_2 od pH roztokov

Z kinetických závislostí sa predom stanovila doba nevyhnutného kontaktu oboch fáz za neustáleho miešania suspenzie, pričom na základe týchto skúšok sme určili 5 hodín ako postačujúcu dobu na dosiahnutie rovnovážneho stavu v študovanom systéme. Táto doba kontaktu sa následne používala pri všetkých ostatných meraniach, ako je vyhotovenie izoteriem a približné stanovenie bodu nulového náboja systému (**obrázok 6**).

Acidifikácia modelových roztokov AR 18 (zníženie pH – **obrázok 6**) pravdepodobne disociovala objemné molekuly tohto azofarbiva na tri sulfonáty, ktoré sa následne ako organokomplex s negatívnym nábojom účinnejšie zakotvili na povrchu oxidu titaničitého s pozitívnym nábojom a tým súčasne vykázali vyššiu adsorpčnú účinnosť než pri neutrálnom alebo alkalickom pH roztokov. Na základe literárnych prameňov však aeroxidová disperzia fy Degusa dosahuje asi tri krát vyššiu kapacitu adsorpcie farbív než tento komerčný produkt.¹¹

V rámci našich úvodných prác sme získali porovnateľné výsledky, i keď ako vyplýva z priebehu nameraných izoteriem (**obrázok 5**), obzvlášť pri nízkom pH roztokov, nebolo dosiahnuté adsorpčné plató resp. stacionárna fáza nasýtenia adsorbenta. Napriek triplicitným meraniam jednotlivých bodov

izoteriem sme nedosiahli vyššiu hodnotu koeficienta determinácie R^2 pre matematické vyjadrenie Langmuirovho modelu izotermy ako 0,7098 v alkalickom rozsahu pH (**tabuľka 1**).

Tabuľka 1: Hodnoty vypočítaných konštánt pre Freundlichovu a Langmuirovu adsorpčnú izotermu a študovaný systém

Adsorbent TiO ₂	Freundlichova izoterma			Langmuirova izoterma		
	n	K _F	R ²	a _{max}	K _L	R ²
pH 2,4	1,33	0,059	0,9625	7,82	0,003	0,9759
pH 8,4	3,15	0,256	0,9297	1,86	0,018	0,7098

Záver

Alternatívu pre existujúce solárne články založené na kremíku ako aj pre tenkovrstvové solárne články 3. generácie predstavujú články s využitím pigmentov (Dye-sensitized solar cells, DSSC, články s pigmentovým senzibilizátorom). DSSC sú podobné ako tradičné elektrochemické články, avšak dosiaľ je u nich pomerne veľa nedoriešených nedostatkov. Ich základným konštrukčným prvkom sú vysoko porézne elektródy s veľkým špecifickým povrchom, rozsahom cca 100 m²·g⁻¹ z nanokryštálického oxidu titaničitého (TiO₂), dopovaného farbivom (najčastejšie komplexom ruténia).

Experimentálne výsledky prezentované v tejto práci boli modelovo zamerané len na TiO₂ (dostupný na trhu v SR) a roztoky azofarbiva acid red 18, pričom sa malo poukázať na účinnosť odstraňovania tohto farbiva z vodnej fázy na horeuvedenom oxide. Z úvodných experimentálnych skúšok sa predmetný oxid k AR 18 preukázal ako porovnateľný s inými odskúšanými materiálmi ako boli napr. hydrofóbizovaný zeolit, aktívne uhlie, chitosan a pod. Eventuálny príspevok rozkladu AR 18 na dennom (rozptýlenom) svetle v prítomnosti oxidu titaničitého sa neskúmal, lebo sa nepovažoval za výrazný.

Proces recyklácie PV panelov dnes nie je ekonomicky návratný, pretože množstvo generovaného odpadu je príliš malé. Ich životnosť je totiž dlhšia ako u bežných spotrebných produktov, odhaduje sa na 25 rokov a viac. Významné množstvo odpadu sa začne objavovať okolo roku 2025 až 2030. Aj keď sa rozvíja množstvo procesov na ošetrovanie a recykláciu PV panelov, iba dve boli otestované a uvedené do prevádzky. Proces spoločnosti Deutsche Solar sa zaoberá likvidáciou kremíkových článkov a First Solar rieši recykláciu tenkovrstevných článkov (CdTe). Fotovoltaický odpad v Európe dnes tvorí len niekoľko tisíc ton, ale je predpoklad jeho rýchleho nárastu každým rokom a odhaduje sa až na 35 000 ton v roku 2020. Vzhľadom na to, že najväčší počet výrobcov PV techniky v Európe je v Nemecku, bude táto krajina medzi prvými, kde sa objavia veľké objemy modulov na konci operačného života a bude sa tu rozvíjať špecializovaná technika na spracovanie druhotného odpadu z tejto techniky.

Najväčší hmotnostný podiel v solárnych paneloch predstavuje sklo (63 – 74%) a hliníkový rám (10 – 22%), hodnoty sa líšia v závislosti od výrobcu. Tieto dva materiály sú bežne a pomerne ľahko recyklované. Ostatné zložky PV panelov sa recyklujú len čiastočne. Okrem toho, PV moduly obsahujú rôzne vysoko hodnotné materiály, ktoré ešte môžu byť ekonomicky využité. Recyklácia predstavuje možnosť, ako znovu získať hodnotné materiály a znížiť energetickú náročnosť ich výroby.

Literatúra

- [1] Jungwoo, M., Chang, Y.Y., Kyung-Won, Ch., Min-Soo, K., Jongheop, Y., *Catalysis Today* 87, 77 (2003).
- [2] Mozya, S., Tomaszewska, M., Morawski, A.W., *Dyes Pigm.* 75, 66 (2007).
- [3] <http://www.nanoprotect.co.uk/photocatalyst.html>, stiahnuté 13. 8. 2013.
- [4] Diker, H., Varlikli, C., Mizrak, K., Dana A., *Energy* 36, 1243 (2011).

- [5] Couselo, N., Einschlag, F.S.G., Candal, R.J., Jobbágy, M., *J. Phys. Chem. C* 112, 1094 (2008).
- [6] Chmielewská, E.: Ochrana a využívanie prírodných zdrojov, EPOS, Bratislava (2011).
- [7] Janus, M., Choina, J., Morawski, A., *J. Hazard. Mater.* 166, 1 (2009).
- [8] Millington, K. R., Fincher, K. W., Lee King, A., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 91, 1618 (2007).
- [9] Soldán, M., *Vedecké práce materiálovotechnologickej fakulty Slovenskej Technickej univerzity v Bratislave so sídlom v Trnave* 12, 45 (2002).
- [10] Štengl, V., *Vesmír* 6, (2008).
- [11] Holliman, P. J., Vaca Velasco, B., Butler, I., Wijdekop, M., Worsley, D. A., *Int. J. Photoenergy* 1 (2008).
- [12] Hagfeldt, A., Grätzel, M.: *Chem. Rev.* 95, 49 (1995).
- [13] www.fda.gov, stiahnuté 4.4.2013.
- [14] <http://www.koltex.cz/titanc.htm>, stiahnuté 5.4.2013.
- [15] Soosová, K.: Transformácia vybraných potravinárskych farbív vo vode, Dipl. práca PRIF UK Bratislava 2006

Potential use of titanium oxide as adsorbent of pigments

Renata HODOSSYOVÁ^a, Eva CHMIELEWSKÁ^a, Jana DONOVALOVÁ^b

^aEnvironmental Ecology Department, ^bChemical Institute, Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovak republic, chmielewska@fns.uniba.sk

Summary

Titanium oxide obtained from Centralchem Co. Bratislava was examined for acid red 18 adsorption from its aqueous solutions. Freundlich and Langmuir models of adsorption isotherm were calculated based upon the measured kinetic data. The adsorption efficiency towards azodye arised with the decreasing pH in solutions.

Keywords: photovoltaics, titanium oxide, colour Acid red 18, adsorption, isotherm

TÝDEN VÝZKUMU A INOVACÍ PRO PRAXI

23. - 25. DUBNA

HUSTOPEČE - HOTEL CENTRO****

2014

23. ročník chemicko-ekologické konference

APROCHEM

VÝSLEDKY VÝZKUMU, VÝVOJE A INOVACÍ
PRO CHEMII A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

9. ročník symposia

ODPADOVÉ FÓRUM 2014

VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE
PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ

DŮLEŽITÉ TERMÍNY:

Přihlášky příspěvků: 15. 1. 2014
Podrobný program: únor 2014
Přihlášky účasti: 31. 3. 2014

DOSTUPNÉ ATRAKTIVNÍ PROSTŘEDÍ

TRADIČNÍ ODBORNÁ SETKÁNÍ VÝZKUMNÉ SFÉRY S PRAXÍ

ZVEŘEJNĚNÍ PŘÍSPĚVKŮ VE WASTE FORUM A CHEMAGAZÍNU

WWW.TVIP.CZ, TVIP@CEMC.CZ

TÝDEN VÝZKUMU A INOVACÍ PRO PRAXI

Konference pro aplikovaný výzkum v oblasti chemie a odpadového hospodářství

Cíle:

- prezentace výsledků aplikovaného výzkumu a pomoc jejich uplatnění v praxi
- setkání zástupců podnikatelské sféry a výzkumných organizací k navázání spolupráce
- setkání účastníků s představiteli institucí poskytujících prostředky na výzkum
- seznámení účastníků o dalších možnostech pomoci při uplatňování výsledků výzkumu v praxi (např. systém hodnocení ekoinovací)

Možnosti prezentace: plenární přednášky, přednášky v odborných sekcích, krátká sdělení, vývěsky

APROCHEM

- Možné přínosy chemie pro ochranu a snižování dopadů na životní prostředí (ochrana ovzduší, voda, odpady, hluk)
- Nové materiály, procesy a produkty pro alternativní zdroje energie a jejich vliv na odpadové hospodářství
- Rizikový management, předcházení a řešení havárií
- Certifikovaný systém hodnocení inovativnosti nových technologií, výrobků, materiálů s důrazem na životní prostředí

ODPADOVÉ FÓRUM 2014

- Předcházení a opětovné využití odpadů
- Druhotné suroviny a zdroje energie
- Systémové otázky odpadového hospodářství
- Materiálové využití (recyklace) všech druhů odpadů
- Energetické využití odpadů
- Environmentální aspekty odstraňování odpadů
- Sanace ekologických zátěží a havárií
- Průmyslové odpadní vody
- Čištění spalín a odpadních plynů

Pořadatelem je České ekologické manažerské centrum (CEMC, 28. pluku 524/25, 101 00 Praha 10), nevládní nezisková organizace pro průmyslovou a komunální ekologii.



WWW.TVIP.CZ, TVIP@CEMC.CZ