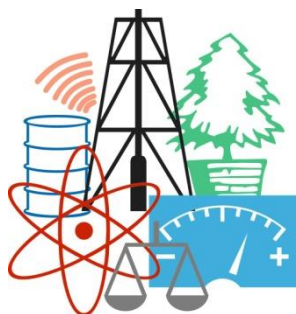


WASTE FORUM



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

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

YEAR 2017

No. 3

Pages 112 – 218

Patron od the issue / Patron čísla

MEMBRAIN, s.r. o.

Your partner for industrial research and innovations / Váš partner pro průmyslový výzkum a inovace
www.membrain.cz

© Czech Environmental Management Center 2017

OBSAH / INDEX

Úvodní slovo šéfredaktora / Editorial	114
Pro autory / For authors	115
Triclosan degradation by electro-Fenton process using electrolytic unit with titanium electrodes coated with mixed IrO ₂ /RuO ₂	116
Degradace triclosanu pomocí elektro-Fentonovského procesu za použití titanových elektrod s vrstvou směsných oxidů IrO ₂ /RuO ₂	
<i>Jan PÉRKO, Hans Christian Bruun HANSEN, Tomáš WEIDLICH</i>	
Chemical cleaning of the heating surfaces	127
Chemické čištění teplosměnných ploch	
<i>Veronika BLAHUSKOVA, Barbora GRÝCOVA, Adrian PRYSZCZ, Jozef VLCEK</i>	
Methods for cyanide removal from wastewater	133
Metody odstraňování kyanidů z odpadních vod	
<i>Ivan KOUTNÍK, Martina VRÁBLOVÁ, Marcel ŠIHOR</i>	
Příprava anion-výměnné membrány	141
The preparation of anion-exchange membrane	
<i>Lucie ZÁRYBNICKÁ, Eliška STRÁNSKÁ, Jana MACHOTOVÁ</i>	
Optimalizace armující textilie pro anionvýměnné membrány do kataforetických tubulárních boxů	145
Optimization of reinforcing fabric for anion exchange membrane into cataphoretic tubular boxes	
<i>Eliška STRÁNSKÁ, Kristýna WEINERTOVÁ, David NEDELA, Jan KRIVČÍK</i>	
Kationvýměnné heterogenní membrány a vliv armování PES textilií na jejich separační a elektrochemické vlastnosti	152
Cation exchange membrane and influence of reinforcing fabric on their separation and electrochemical properties	
<i>Jiří ŠKORŇOK, Jana MACHOTOVÁ, Eliška STRÁNSKÁ</i>	
Úprava pH kyselého syrovátky pomocí elektrodialýzy s bipolárními membránami	159
pH Adjustment of Acid Whey by Electrodialysis with Bipolar Membranes	
<i>Jiří EČER, Arthur MERKEL, Tomáš KOTALA</i>	
Bipolární membrány v pilotním provozu zpracování síranu sodného	170
Bipolar Membranes at Pilot Operation of Sodium Sulphate Processing	
<i>David NEDELA, Jan KINČL, Tomáš JIRÍČEK</i>	
Využití membránových kontaktorů k absorpci těkavých organických látek z odpadního plynu	181
Membrane contactors for absorption of volatile organic compounds from a waste gas	
<i>Václav DURDÁK, Jiří KROUŽEK, Jiří HENDRYCH, Petra KUBÍNOVÁ</i>	
Matematický model poloprovozního reaktoru pro odstranění VOC	188
Mathematical model of a pilot plant for VOC removal	
<i>Vladimír BRUMMER, Pavel LEŠTINSKÝ, David JECHA</i>	
Aplikace recyklovaného asfaltového betonu v konstrukci pražcového podloží	199
Utilization of Recycled Asphalt Concrete in Railway Substructure	
<i>Vít LOJDA, Ondřej BRET, Martin LIDMILA</i>	
Biodegradace směsí PLA/PHB ve vodném termofilním anaerobním prostředí	209
Biodegradation of blend PLA/PHB in thermophilic anaerobic aqueous conditions	
<i>Marie DVOŘÁČKOVÁ, Michaela BARTUŇKOVÁ, Marek KOUTNÝ, Ludmila VAŇHAROVÁ</i>	
Membránové procesy jsou naší specializací	218

WASTE FORUM – recenzovaný časopis pro výsledky výzkumu a vývoje pro průmyslovou a komunální ekologii

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

Časopis je na Seznamu neimpaktovaných recenzovaných periodik vydávaných v ČR a v databázi SCOPUS. Vychází od roku 2008.

Ročník 2017, číslo 3

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

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

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

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

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 7. 2017. Vychází: 14. 9. 2017



Úvodní slovo šéfredaktora

Vážení čtenáři,

v tomto čísle najdete vedle jiných také příspěvky z konference Membránové procesy pro udržitelný rozvoj (MEMPUR, 29. – 1. 6. 2017, Pardubice), které k uveřejnění doporučil Vědecký výbor konference v čele s prof. Ing. Petrem Mikuláškem, CSc., a příspěvky ze symposia Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství (ODPADOVÉ FÓRUM 2017, 21. – 23. 3. 2017, Hustopeče), které doporučila redakční rada. Partnerem čísla je společnost MEMBRAIN, s.r.o.

V průběhu července jsem se dozvěděl velmi příjemnou zprávu, a to, že časopis WASTE FORUM úspěšně prošel hodnocením, které je podmínkou pro jeho zařazení do databáze SCOPUS. Vlastní zařazení pak prý je jen otázkou technickou. V době, kdy budete číst tyto řádky, tak tam možná již bude.

Dostávám v této souvislosti dotaz, jak se budou hodnotit příspěvky, které v tomto časopise vyšly dříve. Já nemohu odpovědět jinak, než že se musíte ptát jinde, především tam, kde vás hodnotí. Ale taky se říká: „Kdo se moc ptá, moc se doví“. Takže je to na vás, jak své starší příspěvky ve Waste Forum budete vykazovat!

Zařazení do SCOPUSu je však teprve první krok. Druhý neméně důležitý je získání impact-faktoru. To však již redakce zařídit nemůže, o to se musíte vy čtenáři a autoři zasloužit sami tím, že budete ve svých pracích citovat články z WASTE FORUM.

Redakční uzávěrka nejbližšího čísla je 8. října, dalšího pak 8. 1. 2018.

Ondřej Procházka

Editorial

Dear readers,

In this issue you will find, among other things, contributions from the Conference on Membrane Processes for Sustainable Development (MEMPUR, 29. 5. – 1. 6. 2017, Pardubice, Czech Republic), which was recommended by the Scientific Committee of the Conference headed by prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc., and contributions from the symposium Research and Development Results on Industrial and Municipal Ecology (ODPADOVÉ FÓRUM 2017, March 21 – 23, 2017, Hustopeče, Czech Republic) recommended by the editorial board.

In the course of July a report came to the editorial that the WASTE FORUM magazine "...has been evaluated for inclusion in the SCOPUS by the Content Selection & Advisory Board (CSAB). The review of this title is now complete and the CSAB has advised that the title will be accepted for inclusion in Scopus...."

The partner of this number is the company MEMBRAIN, s.r. o., your partner for industrial research and innovations.

The next editorial deadlines are October 8 and January 8 2018.

Ondřej Procházka

Pro autory

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

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

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

Vydávání časopisu není nikým dotované. Proto, abychom příjmově pokryli náklady spojené s vydáváním časopisu, vybíráme publikační poplatek ve výši 200 Kč za každou stránku u příspěvků v anglickém jazyce, u ostatních je 500 Kč za stránku. Uvedené částky jsou bez DPH. V případě nepublikování příspěvku v důsledku negativního výsledku recenzního řízení je tato částka poloviční.

Uzávěrka nejbližšího čísla časopisu WASTE FORUM je 8. října 2017, další pak 8. ledna 2018.

For authors

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

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

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

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

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

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

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

Triclosan degradation by electro-Fenton process using electrolytic unit with titanium electrodes coated with mixed IrO₂/RuO₂

Jan PÉRKO^a, Hans Christian Bruun HANSEN^b, Tomáš WEIDLICH^a

^aInstitute of Environmental and Chemical Engineering, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Czech Republic,
e-mail: jan.perko@student.upce.cz; tomas.weidlich@upce.cz

^bDepartment of Plant and Environmental Sciences, University of Copenhagen, Thorvaldsensvej 40, DK-1871 Frederiksberg C, Denmark,
e-mail: haha@plen.ku.dk

Abstract

The paper focus on the degradation of a widely used antibacterial agent triclosan (5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol) by electro-Fenton process. The electrochemical process was conducted in recirculating setup by passing the reaction mixture through an electrolytic unit consisting of titanium electrodes coated with mixed iridium and ruthenium oxides. An initial triclosan concentration of 10 mg/L was used throughout. Different reaction conditions and their impact on triclosan degradation were studied such as different concentrations of added iron(II) as Fenton reagent, different concentrations of sodium sulfate electrolyte, different flow rates, current density values and different pH values. High triclosan sorption to plastic surfaces of the equipment (tubing, cells etc) was observed and this phenomenon was quantified and taken into account during calculations. About 30 – 50 % of triclosan was degraded after 80 minutes of electrolytic process. The optimum conditions for electro-Fenton degradation of triclosan were: current density 24 mA/cm², flow rate 50 ml/min, pH 4, initial concentration of iron(II) at 5 mg/l, and 2 mmol/l sodium sulfate.

Keywords: Degradation, electro-Fenton method, triclosan, advanced oxidation process.

Introduction

In last few decades there has been increasing concerns regarding environmental effects of emerging pollutants such as pharmaceuticals, pesticides, personal care products (PCPs), surfactants, plasticizers, flame retardants, endocrine disruptors etc. These are frequently detected in the aquatic environment. Recently the PCPs have been found in the aquatic environment in higher concentrations than e.g. pharmaceuticals which has caught attention lately. There are very few studies on the mixtures of these pollutants in natural waters and hence little insight on the impact of PCPs with synergistic or combined effects. Many of these pollutants might be candidates for future regulation because there is still a lot unknown about their impacts (mechanisms of action and fate) on environment, human health¹⁻⁴. Among these pollutants is also triclosan (TCS), 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol – a broad spectrum antimicrobial agent widely used in personal care products such as toothpastes, soaps, shampoos, and cosmetics^{5,6}, but it can be also found as an antibacterial preservative in plastics like kitchenware, toys as well in textile products like socks, beddings, and sports clothing⁷⁻¹⁰. TCS (see chemical structure, Figure 1) has been also found in human breast milk, in fish^{11,12} and it has the ability to cumulate in plant roots and shoots¹³. TCS is ordinarily detected in aquatic environments^{14,15} and even though the removing efficiency of TCS is quite high in wastewater treatment plants (WWTPs), a small percentage of the antimicrobial is discharged into rivers. There it could affect the aquatic biota because of its toxicity for water organisms such as algae, phytoplankton, daphnids, invertebrates, and fish^{16,17}. Also either during

the treatment in WWTPs, by incineration of clothes and fabrics containing triclosan⁷, or in surface water by means of photocatalysis it could be transferred to even more toxic by-products such as methyltriclosan (MTCS; 5-chloro-2-(2,4 dichlorophenoxy)anisole), dioxins, chlorinated phenoxy phenols (mono- and dihydroxy-triclosan), chlorinated phenols, and chloroform¹⁸⁻²⁵.

What is commonly discussed about TCS and antimicrobials in general is the bacterial resistance and antibiotic cross-resistance and if it's really necessary to use it in such wide range of products such as plastics, clothes, PCPs and so called TCS-impregnated polymers (e.g. meat packaging). For example, the usage of TCS has been proved to be still very efficient in oral hygiene products²⁶. However the experiments showed that antibacterial soaps containing TCS has almost the same efficacy as the plain soap²⁷. Studies of TCS in above mentioned kitchenware, meat packaging materials, and textiles, have not produced convincing proof that it significantly improves the inhibition of bacterial growth. It might be caused probably due to interactions with the meat or because only small amount of TCS being released from the plastic is not sufficient for the inhibition of bacterial growth⁸. The use of TCS in textiles has been banned in Europe because of the concerns about antibiotic resistance and production of toxic by-products, mainly 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin²⁵. All in all there is a need to evaluate the false sense of security that TCS and other antibacterial products creates and use these wisely in particular where it was proven to be effective, including oral hygiene products²⁶ and medical disinfection, such as high-frequency, high-risk handwashing that could offer mild, safe and effective antimicrobial hand soap for health care professionals²⁸. However there is more research that has to be done in this field.

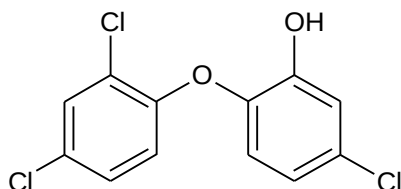


Figure 1: Structural formula of triclosan 1 (TCS) with $pK_a = 7.9$ ²⁹

There are several ways for degradation of organic pollutants including so called advanced oxidation processes (AOPs). These latter processes are all characterized by oxidation using $\cdot\text{OH}$ radicals as the main oxidizing species which are very strong oxidants capable of degrading a broad spectrum of organic molecules. The main aim is to degrade organic pollutants possibly to CO₂ and small(er) and non-harmful organic or inorganic compounds. Examples of these oxidation processes comprise TiO₂/UV photocatalysis^{25,30}, electrochemistry³¹, sonoelectrochemistry^{32,33}, ozonation³⁴, chlorine dioxide³⁵, potassium permanganate³⁶ and Fenton based processes which are used in recent years in many different ways.

Fenton reactions could be distinguished as follows: classical Fenton reaction uses combination of H₂O₂ and Fe²⁺ to generate $\cdot\text{OH}$ radicals³⁷, Fenton-like processes (H₂O₂ and Fe³⁺)³⁸, photo-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺ (Fe³⁺) / UV³⁰) and also electro-Fenton which is the focus of this paper. Hydrogen peroxide in electro-Fenton process could be generated from the saturated oxygen solution on the electrodes of various materials, e.g. titanium³⁹, graphite⁴⁰, aluminum, stainless steel, copper⁴¹, boron-doped diamond, platinum⁴², or directly by injecting the gas to a gas diffusion electrode. In the electro-Fenton process hydrogen peroxide can be either added to solution or generated electrochemically.

Hydroxy radicals are very powerful oxidation species, considered as the second strongest oxidizing agent right after fluoride with a standard reduction potential E^0 ($\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$) = 2.8 V/SHE⁴³. The main advantage is that this *in situ* generated radical acts in a nonselective way so it could degrade and eventually mineralize most of organic and organometallic pollutants.

Hydrogen peroxide could be generated at the cathode as it is illustrated in the bellow equation (Eq. 1). Either this generated hydrogen peroxide or the externally added one is reacting with added Fe²⁺ to generate $\cdot\text{OH}$ via the Fenton reaction (Eq. 2)⁴⁴:



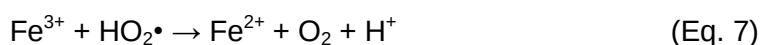
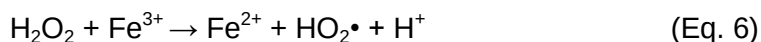
These generated hydroxyl radicals then oxidize the organic pollutant (Eq. 3)⁴⁴:



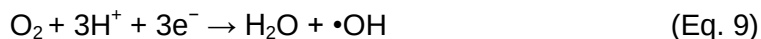
Also a recombination of radicals and their uncontrolled reactions with other reagents present in the solution might occur including the unwanted ferrous ions destruction by hydroxyl radicals which means that it is necessary to continuously add Fe²⁺ to the solution to keep the reaction running (Eq. 4, 5)⁴⁵.



A crucial stage of the electro-Fenton reaction is the regeneration of Fe²⁺ which is required in order to save externally added Fe²⁺. These regeneration reactions could occur in different ways. It could be either by reaction with hydrogen peroxide which is present in solution or by generated hydroperoxyl radicals – which in turn may be produced by reaction of hydrogen peroxide with either ferric ions or with hydroxyl radicals (Eq. 6, 7, 8)⁴³.



Meanwhile, in the anode compartment various reactions are taking place, some of which are listed below (Eq. 9, 10, 11)⁴⁶.



In this study we have investigated the efficiency of electro-Fenton process for the degradation of the antibacterial agent triclosan using electrolysis cell comprised of titanium electrodes coated with IrO₂ mixed with RuO₂. In this regard, different concentrations of Fe²⁺, different concentrations of Na₂SO₄ (NaCl respectively) as supporting electrolyte, different flow rates and current values have been investigated.

Experimental part

Methods and materials

Chemicals and reagents

Triclosan (under commercial name Irgasan) of highest available purity (97%) and potassium permanganate were obtained from Sigma-Aldrich (Denmark). Sulfuric acid, hydrogen peroxide (35%), HPLC grade solvents such as methanol, acetonitrile were obtained from Rathburn Chemicals Ltd. (Scotland). Sodium hydroxide, sodium sulfate, iron(II) sulfate, ammonium iron(II) sulfate, nitrilotriacetic acid (NTA); 1,10-phenanthroline hydrochloride (PHT), glycine (GLY), hydroxylamine hydrochloride were obtained from Merck (Germany). All above mentioned chemicals were obtained of highest available purity without any further purification. For experiments was used deionized water (with conductivity of 5.5 x 10⁻⁵ S/m at 25 °C) obtained from a Millipore Milli-Q system. Triclosan stock solution was prepared in methanol to secure good solubility⁴⁷, the concentration was 1 g/l and from this TCS stock solution were prepared solutions for degradation experiments with TCS concentration of 10 mg/l.

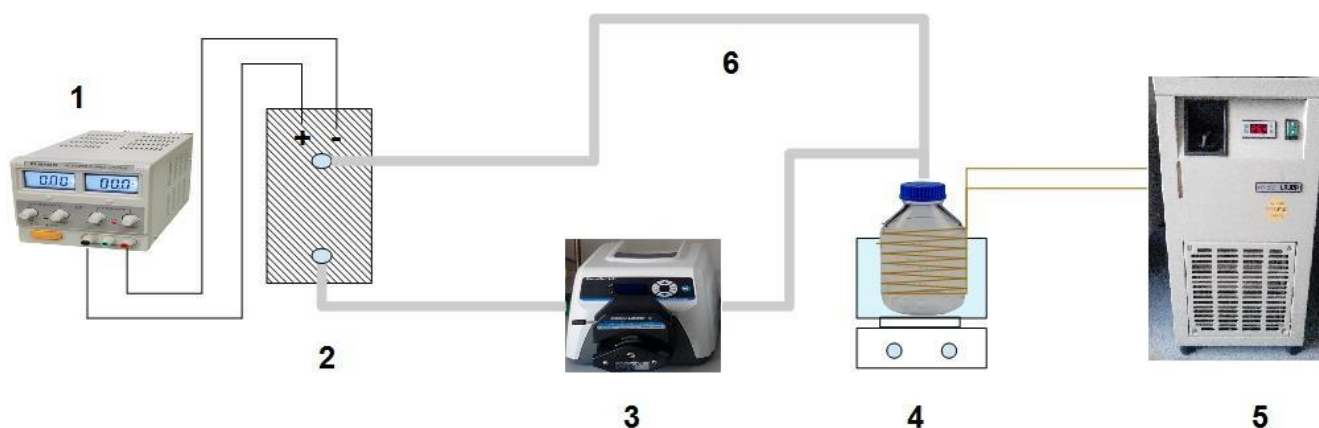


Figure 2: Experimental setup: 1 – Power supply, 2 – Electrolytic cell: $\text{Ti/RuO}_2\text{-IrO}_2$ as cathode and anode in polypropylene case, 3 – Peristaltic pump, 4 – TCS aqueous solution (10 mg/l), pH = 3 or 4 (sodium sulfate or sodium chloride, iron(II)), 5 – Thermostat, 6 – PTFE tubing.

Electrolytic equipment

The experimental setup is illustrated in Figure 2. Triclosan dissolved in Milli-Q water was circulated through an electrochemical cell for 80 minutes at a flow rate 50 or 100 ml/min. The electrolytic unit provided by Adept Water Technologies AS, Denmark, consisted of undivided reactor cell of volume about 70 cm³ with the electrodes covered by a polypropylene (PP) case. Both electrodes were Ti electrodes coated with RuO_2 mixed with IrO_2 and were used as cathode and anode. The surface area of each electrode was 165 cm², with a distance between the electrodes of 1.6 mm. The cell was connected to a 1L glass reservoir (with 10 mg/l TCS aqueous solution) and a peristaltic pump (Cole-Parmer, Masterflex L/S, Easy load II) with connector tubings made of polytetrafluoroethylene (PTFE) and with Tygon LFL Masterflex tubing as the pump tubing. If not specified otherwise the time of electrolysis process was 80 minutes.

Triclosan sorption and degradation

For quantification of sorption TCS solutions in presence of different electrolytes was circulated through the electrolytic equipment with the electrolysis unit off. Flow rate was either 50 or 100 ml/min. TCS solutions were prepared by diluting appropriate amount of TCS stock solution (1 g/l TCS in methanol) and appropriate amount of aqueous electrolyte stock solution in Milli-Q water. The pH was adjusted to the required value by adding 1 mol/l sulfuric acid. Samples were taken from the glass reservoir (Figure 2, entry 4) every 20 minutes.

Degradation experiments were conducted in the same manner as for the sorption experiments but with the electrolysis unit on. Flow rate was either 50 or 100 ml/min. TCS solutions were prepared by diluting appropriate amounts of TCS stock solution (1 g/l TCS in methanol), aqueous electrolyte stock solution, and aqueous iron(II) sulfate stock solution (pH $\approx$ 2) in Milli-Q water. The pH was adjusted to the required value by adding 1 mol/l sulfuric acid. Current densities were set to 6, 12, or 24 mA/cm² and samples were taken from the glass reservoir (Figure 2, entry 4) every 20 minutes.

No oxygen saturation of the solution was provided during experiments, the reservoir was open to atmosphere and there was much headspace

Analytical methods

Triclosan was quantified by an Agilent Technologies HPLC 1100/1200 series equipped with Zorbax Eclipse XDB - C18 column (4.6 x 150 mm, 5 μm) and a DAD detector. The mobile phase was a mixture

of acetonitrile and water (65:35, v/v) at a flow rate 1 ml/min. The detection wavelength was 214 and 220 nm. Soluble and total soluble iron were measured by the 1,10-phenantroline method⁴⁸ using Perkin Elmer UV-VIS spectrometer Lambda 25 at the wavelength of 512 nm. Samples were mixed with beforehand prepared iron(II) reagents in ratio of GLY:PHT:NTA = 5:5:1. The concentration of total soluble iron was determined by adding reduction agent hydroxylamine to the sample, letting to react for a several minutes with subsequent adding of iron(II) reagents. Samples were taken from the glass reservoir (Figure 2, entry 4) every 20 minutes. For measurement of generated hydrogen peroxide two spectrophotometric methods were tested – DMP method using copper(II) ion with 2,9-dimethylphenantroline⁴⁹ and also Iodide method using potassium iodide with several reagents⁵⁰. However both of these methods for H_2O_2 determination showed significant interferences with either iron present in the solution or even TCS itself. Because of this H_2O_2 possibly generated during the electrolytic process was not measured.

All experiments were conducted in duplicates – average value and error bars representing standard deviation are given in graphs if not mentioned otherwise.

Results and discussion

Sorption of TCS

At first initial sorption experiments were conducted to see if TCS is adsorbing to surfaces of tubings, cell and reservoirs in the experimental equipment. Results were surprising – TCS was heavily adsorbed to the surface of almost all plastic tubing used. This has led to a need to avoid working with plastics during the manipulation of TCS solutions. When dissolved in MeOH, there was no sorption to any surfaces of the equipment while a strong sorption was observed while working with low concentrations of TCS. After 60 minutes of TCS solution circulating through turned off electrolysis cell with different types of tubing the sorption of TCS was between 55 – 80 %.

Many different types of tubing were tested. Teflon tubing was the final choice as it showed no signs of TCS sorption. However there was still difficulty with the pump tubing which was plastic and Teflon tubing could not be used in the pump because of its rigid properties and special requirements. For this setup sorption tests were carried out to quantify the sorption alone in presence of different electrolytes; results are shown in Figure 3. When the plastic parts were reduced as much as possible, the sorption after 80 minutes of circulating was around 20%. Percentage of TCS sorption was increasing with increasing electrolyte concentration. Although many lab studies of TCS has been carried out only, sorption has only been accounted for in a few studies, and it is likely that sorption may have contributed significantly up to more than 50 % of the TCS dissipation observed and misleadingly has been attributed to true degradation. Our study confirm that TCS bind strongly to plastics but not to glassware^{51,52}.

Since TCS is not adsorbing to glass, using glass reactors and tubing could be a good solution to the sorption problem but in our case it was not possible to avoid use of plastic. However, by use of Teflon tubing the sorption problem could be minimized. It was also found, that PTFE syringe filters could not be used for filtration probably because of TCS sorption probably to the plastic parts of the filter. However, PTFE filters were better than glucose or nylon syringe filters where the recovery was close to zero. Due to the filter sorption problem it was decided not to filter solutions from the reactor, and HPLC analysis was done without any further filtration.

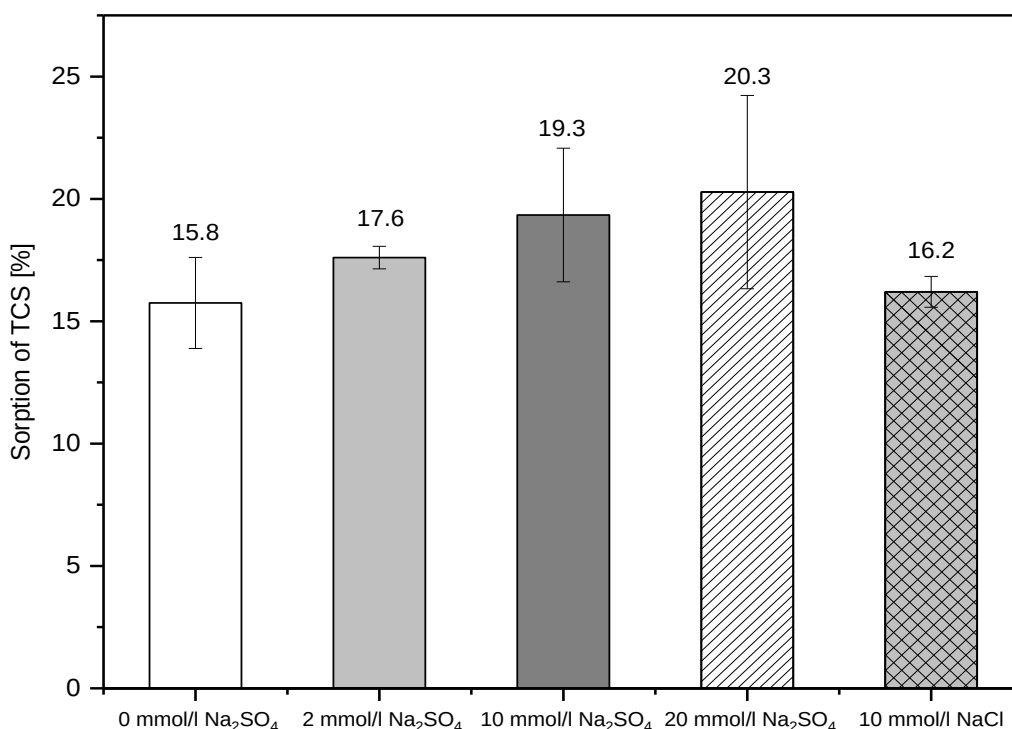


Figure 3: Sorption of TCS at end of experiment (electrolysis cell off) in presence of different supporting electrolytes.

Reaction conditions were 10 mg/l initial TCS, flow rate of 50 ml/min, no added iron(II), $I = 0$ A, time of experiment was 80 minutes. Error bars represent standard deviation of duplicates.

Electro-Fenton degradation of TCS

In the degradation experiments the sorption was deducted from the overall decrease of TCS during the process. The possible effect of added iron(II) on sorption was not investigated.

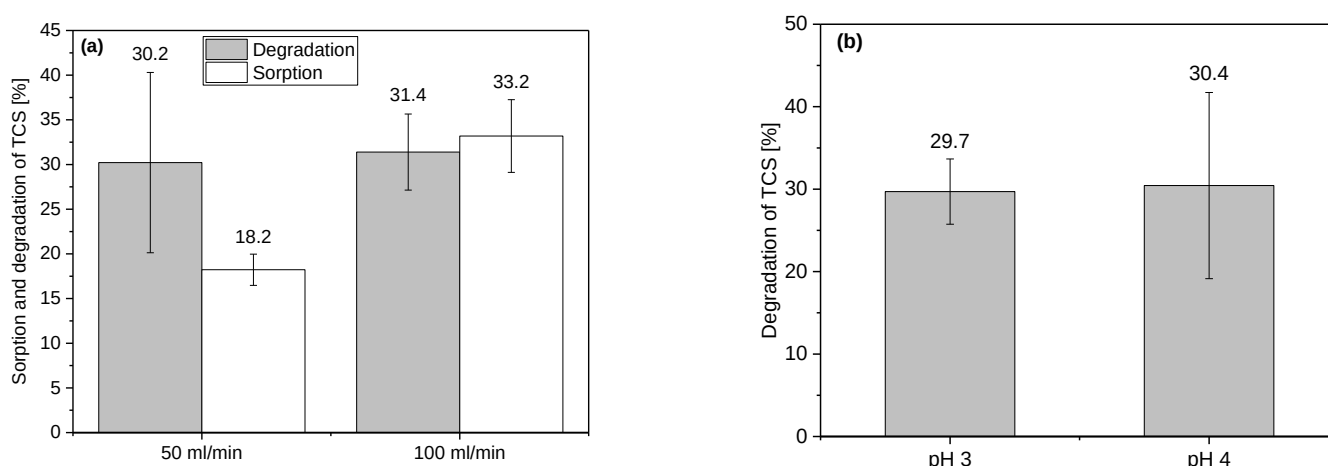


Figure 4: Electro-Fenton degradation of TCS depending on flow rate and pH.

(a) Effect of flow rate on degradation and sorption of TCS, (b) effect of pH on TCS degradation.

Reaction conditions for (a) and (b) were 10 mg/l initial TCS, 80 minutes of experiment, initial iron(II) was 5 or 50 mg/l, sodium sulfate was 2 or 20 mmol/l. For (a) the data sets are averages of 24 conducted experiments, for (b) the data sets are averages of 17 conducted experiments. Error bars represent standard deviation. In (a) sorption is already deducted from the degradation values and is shown in the bar right next to the degradation bar. In (b) the degradation values are shown with already deducted sorption.

Figure 4a depicts the effect of flow rate on sorption and degradation. It is evident that the sorption at a flow of 100 ml/min is almost double that at a flow of 50 ml/min. The degradation rate is similar for both flow rates but since the sorption at 50 ml/min is lower than at 100 ml/min it was decided to carry out further experiments at a flow of 50 ml/min to secure enough time of contact of the solution with the electrodes.

Experiments with different initial pH were also conducted (see Figure 4b). Since the classical Fenton process was conducted in acidic medium³⁷ and most of the studies reported that the optimum pH of Fenton process is around 3⁵³⁻⁵⁶, pH values of 3 and 4 were compared. Acidic pH was adjusted by adding 1 mol/l sulfuric acid until the desired pH. As can be seen no significant difference in degradation could be observed between those two pH values during our studies but pH 4 was preferred since there was a decrease of pH during the process in contrast with other electro-Fenton studies where the pH was increasing and leading to a decrease of iron(II) ions (which are at higher pH oxidized to iron(III) causing precipitation as ferric hydroxide particles⁴⁵) decreasing the speed of the electrolytic process^{53,55}. On the other hand lower pH might affect the *in situ* generation of H_2O_2 because of the competing hydrogen evolution at the electrode and also because iron species form stable complexes with H_2O_2 at lower pH values, leading to deactivation of iron catalysts^{55,57}.

Different current densities had been tested for the purpose of TCS degradation (Figure 6). The best results were obtained by using the current density of 24 mA/cm² even though the differences between different current densities are only around 10 percent. There is a clear trend of increasing triclosan degradation rate with increasing current density.

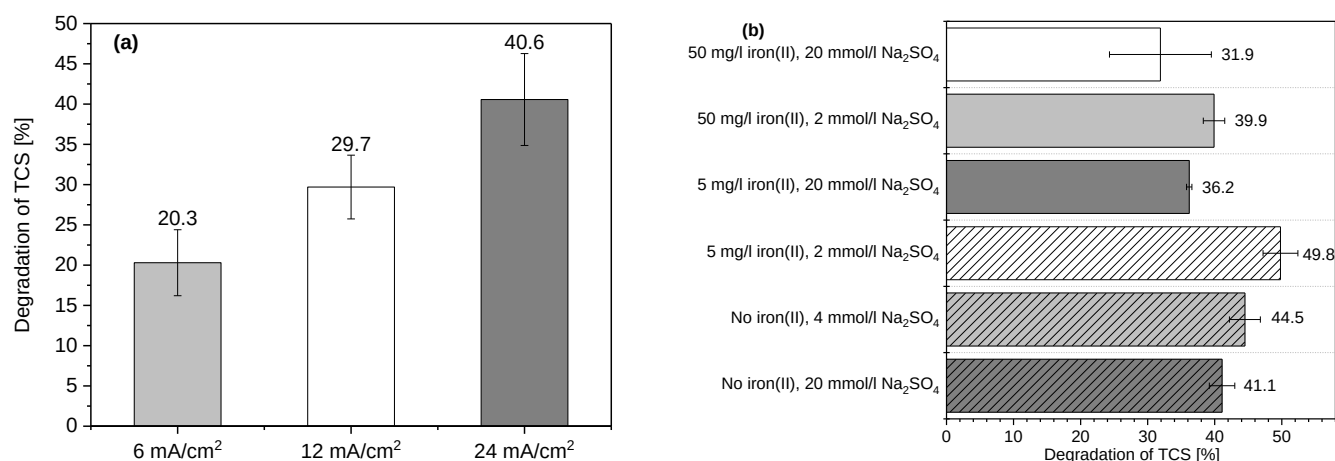


Figure 5: Eletro-Fenton degradation of TCS as a function of current density and iron(II).

(a) Effect of current density on TCS degradation, (b) effect of iron(II) and supporting electrolyte concentrations at current density 24 mA/cm² on TCS degradation.

Reaction conditions for (a) were 10 mg/l initial TCS, time of experiment was 80 minutes, initial iron(II) was 5 or 50 mg/l, sodium sulfate was 2 or 20 mmol/l, data sets are averages of 17 conducted experiments. Reaction conditions for (b) were 10 mg/l initial TCS, $I = 4$ A (equals current density of 24 mA/cm², initial pH 4, flow rate at 50 ml/min, time of experiments was 80 minutes. Error bars represent standard deviation of duplicates.

After finding the optimal current density of the reaction, different concentration of iron(II) sulfate and also different concentrations of sodium sulfate as supporting electrolyte were studied with set current density of 24 mA/cm². The best results were obtained (almost 50% of TCS degradation) with 5 mg/l of iron(II) sulfate concentration and 2 mmol/l of sodium sulfate. It could be seen that increasing the concentrations of iron(II) did lead to decrease in the degradation rate while the sodium sulfate concentrations stayed at 2 mmol/l. However when sodium sulfate concentration increased to 20 mmol/l (with iron(II) concentration at 50 mg/l), another decrease of degradation rate followed. It seems that shift in sodium sulfate makes larger impact on the degradation rate than that of iron(II) concentration but in the end the differences are not significant.

Iron(II) progression during experiments

Progression of iron(II) concentration throughout the process was analyzed by the 1,10-phenantroline method⁴⁵ using UV-VIS spectrometry. Concentrations of both iron(II) and iron(III) were decreasing during the process, and after 80 minutes of electrolysis there was almost no iron(II) present in the solution but instead total soluble iron was still detected. We are assuming that most of the iron precipitated according to the results of soluble iron analysis. No significant difference was observed between 2 mmol/l and 20 mmol/l sodium sulfate electrolyte concentration in experiments with a current density of 24 mA/cm^2 nor between different initial concentrations of iron(II) (Figure 6a, 6b). Same conclusions apply for Figures 7a and 7b. No significant differences could be seen between current densities of 6 and 24 mA/cm^2 (compare Figures 6a, 6b with Figures 7a, 7b).

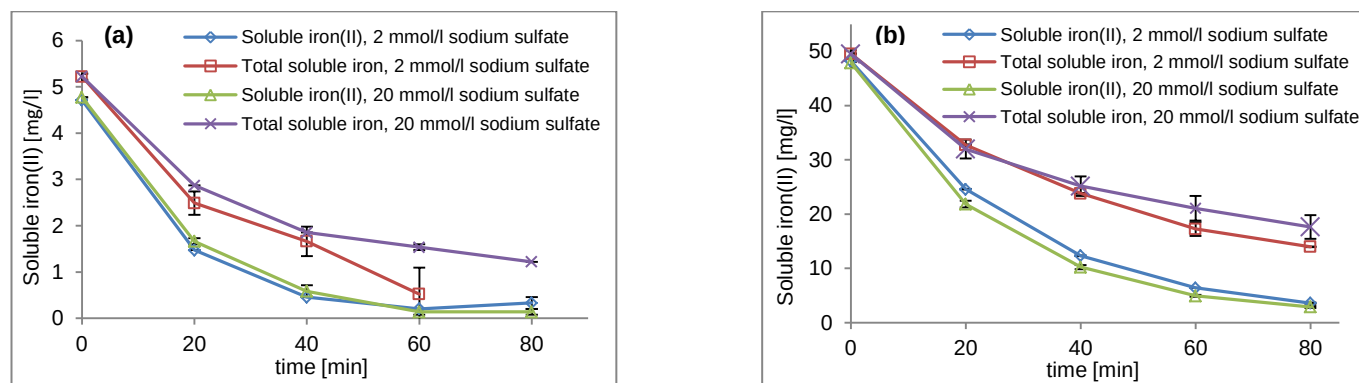


Figure 6: Time course of iron(II) concentration and total soluble iron during TCS degradation experiments with current density 24 mA/cm^2 and with different initial iron(II) concentration.

Reaction conditions for (a) were 5 mg/l initial iron(II), 2 or 20 mmol/l sodium sulfate, 10 mg/l initial TCS, $I = 4$ A (equals current density of 24 mA/cm^2), initial pH 4, flow rate of 50 ml/min. For (b), 50 mg/l initial iron(II), 2 or 20 mmol/l sodium sulfate, 10 mg/l initial TCS, $I = 4$ A (equals current density of 24 mA/cm^2), initial pH 4, flow rate of 50 ml/min. Error bars in (a) and (b) represent standard deviation of duplicates.

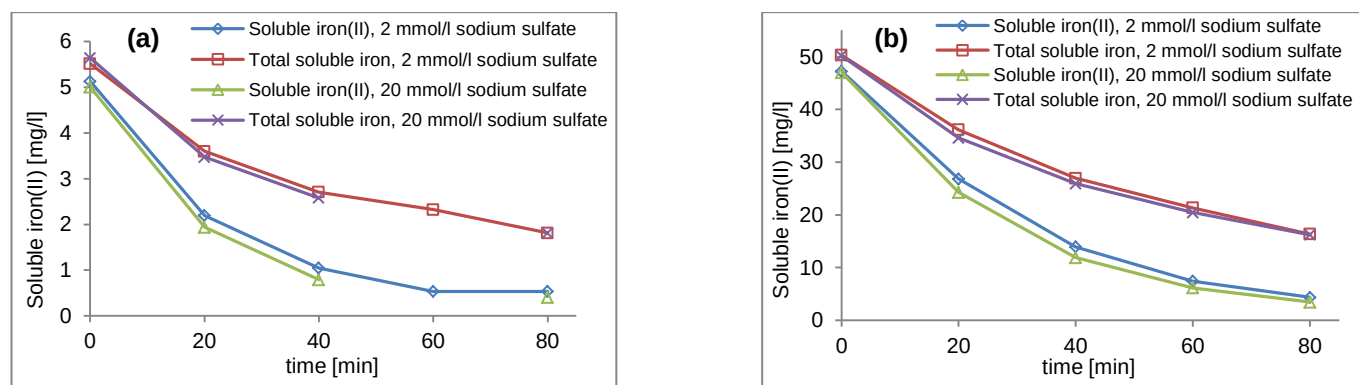


Figure 7: Time course of concentration of iron(II) and total soluble iron during TCS degradation experiments with current density of 6 mA/cm^2 and with different initial iron(II) concentration.

Reaction conditions for (a) were 5 mg/l initial iron(II), 2 or 20 mmol/l sodium sulfate, 10 mg/l initial TCS, $I = 1$ A (equals current density of 6 mA/cm^2), initial pH 4, flow rate of 50 ml/min. For (b), 50 mg/l initial iron(II), 2 or 20 mmol/l sodium sulfate, 10 mg/l initial TCS, $I = 1$ A (equals current density of 6 mA/cm^2), initial pH 4, flow rate of 50 ml/min.

As a main conclusion we have found out that TCS degradation using electrolytic procedure described above is between 30 – 50 % after 80 minutes of experiment. If we take a look to other studies of similar topic, results vary widely according to the type of electrodes used. Our results are comparable with

degradations of 42 – 62 % published by Metatham et al.⁵⁹ when using electrolytic cell made of titanium coated with $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ as anode and stainless steel as cathode with iron(II) and hydrogen peroxide as Fenton reagents⁵⁹. Sírés et al.⁵⁸ reports total disappearance of TCS after 8 – 120 minutes with many different setups, such as different electrodes (Pt/carbon felt cell; Boron-doped electrode (BDD)/carbon felt cell; Pt/ O_2 diffusion cell; BDD/ O_2 diffusion cell), adding iron(III) as a Fenton reagent, different initial TCS concentrations etc. Nevertheless our method gives lower degradation percentage in comparison with Sírés et al.⁵⁸. Another study reports TCS degradation between 42 – 62 % when using electrolytic cell made of titanium coated with $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ as anode and stainless steel as cathode with iron(II) and hydrogen peroxide as Fenton reagents⁵⁹. Both of those studies were conducted in batch electrolytic systems and did not take into account possibility of TCS sorption so the results may not reflect the true degradation.

Conclusions

This study demonstrates that electro-Fenton process is an efficient method for degradation of the antibacterial agent triclosan. An aqueous solution of TCS was continuously pumped through electrolytic cell with titanium electrodes coated with RuO_2 mixed with IrO_2 , which were both working as cathode and anode. The first thing taken into account was the sorption of TCS to the surfaces of all plastic parts of the electrochemical equipment which was significant. Replacing plastic with teflon the extent of plastic surfaces was lowered to minimum but there were still some parts where the plastics getting in contact with the TCS solution. By adopting above mentioned improvements the sorption was lowered from 55 – 80 % to a value of around 20% after 80 minutes of experiment. This was an inevitable compromise with the available laboratory equipment. Experiments at a flow rate of 50 ml/min was preferred to 100 ml/min because of lower TCS sorption to the equipment and also because of longer contact time with the electrodes at the lower flow rate. The change in pH between 3 and 4 had no significant effect on degradation. At a current density of 24 mA/cm^2 the degradation rate was higher than at 6 and 12 mA/cm^2 . The difference between 5 and 50 mg/l of iron(II) added to the solution was not significant enough for us to be certain that one value is preferable to another. Electrolyte concentrations of 2 mmol/l of sodium sulfate showed higher degradation than 20 mmol/l. In this study 30 – 50% of TCS degraded within 80 minutes. Future experiments with sodium chloride as supporting electrolyte and analysis of the intermediates generated during the process will be conducted.

References

1. Daughton Ch. G., Ternes T. A.: *Environ. Health Perspect.* 107, 907 (1999).
2. Lopez de Alda M. J., Diaz-Cruz S. Petrovic M., Barceló D.: *J. Chromatogr. A* 1000, 503 (2003).
3. Clarke B. O., Smith S. R.: *Environ. Int.* 37, 226 (2011).
4. Ternes T. A., Joss A., Siegrist H.: *Environ. Sci. Technol.* 38, 393A (2004).
5. Bedoux G., Roig B., Thomas O., Dupont V., Le Bot B.: *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 1044 (2012).
6. Gilbert, R.J., Williams P. E. O.: *Br. J. Clin. Pharmacol.* 23, 579 (1987).
7. Kanetoshi A. J., Ogawa H., Katsura E., Kaneshima H.: *J. Chromatogr.* 442, 289 (1988).
8. Cutter C. N.: *J. Food Prot.* 62, 474 (1999).
9. Crinnion W. J.: *Alternative Medicine Review* 17, 6 (2012).
10. Perencevich E. N., Wong M. T., Harris A. D.: *Am. J. Infect. Control* 29, 281 (2001).
11. Adolfsson-Erici M., Pettersson M., Parkkonen J., Sturve J.: *Chemosphere* 46, 1485 (2002).
12. Dayan A. D.: *Food Chem. Toxicol.* 45, 125 (2007).
13. Matthews S.: *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 6025 (2014).
14. Chau W. C., Wu J., Cai Z.: *Chemosphere* 73, S13 (2008).
15. Bester K.: *Water Res.* 37, 3891 (2003).
16. Orvos D. R., Versteeg D. J., Inauen J., Capdevielle M., Rothenstein A., Cunningham V.: *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 1338 (2002).
17. DeLorenzo M. E., Fleming J.: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 54, 203 (2003).
18. Fiss M. E., Rule K. L., Vigeland P. J.: *Environ. Sci. Technol.* 41, 2387 (2007).
19. Chen X., Casas M. E., Nielsen J. L., Wimmer R., Bester K.: *Sci. Total Environ.* 505, 39 (2015).

20. Wong-Wah-Chung P., Rafqah S., Voyard G., Sarakha M.: J. Photochem. Photobiol., A: Chem. 191, 201 (2007).
21. Wu Q., Shi H., Adams C. D., Simmons T., Ma Y.: Sci. Total Environ. 439, 18 (2012).
22. Lozano N., Rice C. P., Ramirez M., Torrents A.: Wat. Res. 47, 4519 (2013).
23. McAvoy D. C., Schatowitz B., Jacob M., Hauk A., Eckhoff W. S.: Environ. Toxicol. Chem. 21, 1323 (2002).
24. Lindstrom A., Buerge I. J., Poiger T., Bergqvist P.-A., Müller M. D., Buser H.-R.: Environ. Sci. Technol. 36, 2322 (2002).
25. Latch D. E., Packer J. L., Stender B. L., VanOverbeke J., Arnold W. A., McNeill K.: Environ. Toxicol. Chem. 24, 517 (2005).
26. Gilbert P., McBain A., Sreenivasan P.: Clin. Microbiol. Infect. 13, 17 (2007).
27. Aiello A. E., Larson E. L., Levy S. B.: Clin. Infect. Dis. 45, S137 (2007).
28. Jones R. D., Jampani H. B., Newman J. L., Lee A. S.: Am. J. Infect. Control 28, 184 (2000).
29. Pemberton R. M., Hart J. P.: Anal. Chim. Acta 390, 107 (1999).
30. Klammerth N., Miranda N., Malato S., Agüera A., Fernández-Alba A. R.: Catal. Today 144, 124 (2009).
31. Butkovskiy A., Jeremiasse A. W., Leal L. H., van den Zande T., Rijnaarts H., Zeeman G.: Environ. Sci. Technol. 48, 1893 (2014).
32. Ren Y.-Z., Franke M., Anschuetz F., Ondruschka B., Ignaszak A., Braeutigam P.: Ultrason. Sonochem. 21, 2020 (2014).
33. de Vidales M. J. M., Sáez C., Cañizares P., Rodrigo M. A. et al.: J. Chem. Technol. Biotechnol. 88, 823 (2013).
34. Zhang H., Yamada H., Tsuno H.: Environ. Sci. Technol. 42, 3375 (2008).
35. van den Heuvel M. R., Leusch F. D. L., Taylor S., Shannon N., McKague A. B.: Environ. Sci. Technol. 40, 2594 (2006).
36. Jiang J., Pang S.-Y., Ma J., Liu H.: Environ. Sci. Technol. 46, 1774 (2012).
37. Fenton H. J. H.: J. Chem. Soc. Trans. 65, 899 (1894).
38. Munoz M., de Pedro Z. M., Casas J. A., Rodriguez J. J.: Chem. Eng. J. 198-199, 275 (2012).
39. Yang K. S., Mui G., Moulijn J. A.: Electrochim. Acta 52, 6304 (2007).
40. Sudoh M., Kodera T., Sakai K., Zhang J. Q., Koide K.: J. Chem. Eng. Jpn. 19, 513 (1986).
41. Vyhnánková E., Kozáková Z., Krčma F., Hrdlička A.: Open Chem. 13, 218 (2015).
42. Sirés I., Garrido J. A., Rodríguez R. M., Brillas E., Oturan N., Oturan M. A.: Appl. Catal. B 72, 382 (2007).
43. Brillas E., Sirés I., Oturan M. E.: Chem. Rev. 109, 6570 (2009).
44. Rahmani A. R., Shabanloo A., Mehralipour J., Fazlzadeh M., Poureshgh Y.: Res. J. Environ. Sci. 9, 332 (2015).
45. Nidheesh P. V., Gandhimathi R.: Desalination 299, 1 (2012).
46. Jiang Ch.-Ch., Zhang J.-F.: J. Zhejiang Uni. Sci. A 8, 1118 (2007).
47. López-Morales J., Sánchez-Rivera D., Luna-Pineda T., Perales-Pérez O., Román-Velázquez F.: Adsorpt. Sci. Technol. 31, 931 (2013).
48. Komadel P., Stucki J. W.: Clays Clay Miner. 36, 379 (1988).
49. Kosaka K., Yamada H., Matsui S., Echigo S., Shishida K.: Environ. Sci. Technol. 32, 3821 (1998).
50. Frew J. E., Jones P., Scholes G.: Anal. Chim. Acta, 155, 139 (1983).
51. Koc A., Orhon K. B., Ogutverici A., Yilmaz L., Furi L., Oggioni M. R., Dilek F. B., Yetis U.: Desalin. Water Treat. 52, 7101 (2014).
52. López-Morales J., Perales-Pérez O., Román-Velázquez F.: Adsorpt. Sci. Technol. 30, 831 (2012).
53. Ghoneim M. M., El-Desoky H. S., Zidan N. M.: Desalination 274, 22 (2011).
54. Zhou M., Yu Q., Lei L., Barton G.: Sep. Purif. Technol. 573, 380 (2007).
55. Wang C. T., Chou W.-L., Kuo Y.-M.: J. Hazard. Mater. 152, 601 (2008).
56. Ai Z., Mei T., Liu J., Li J., Jia F., Zhang L., Qiu J.: J. Phys. Chem. C 111, 14799 (2007).
57. Wang C. T., Hu J.-L., Chou W.-L., Chung M.-H., Kuo Y.-M. et al.: Desalination 253, 129 (2010).
58. Sirés I., Oturan N., Oturan M. A., Rodríguez R. M., Garrido J. A., Brillas E.: Electrochim. Acta 52, 5493 (2007).
59. Methatham T., Ratanatamskul C., Lu M.-C.: Sustain. Environ. Res. 22, 371(2012).

Degradace triclosanu pomocí elektro-Fentonovského procesu za použití titanových elektrod s vrstvou směsných oxidů IrO₂/RuO₂

Jan PÉRKO^a, Hans Christian Bruun HANSEN^b, Tomáš WEIDLICH^a

^aÚstav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Česká republika, e-mail: jan.perko@student.upce.cz; tomas.weidlich@upce.cz.

^bKatedra rostlinných a environmentálních věd, Univerzita Kodaň, Thorvaldsensvej 40, DK-1871 Frederiksberg C, Dánsko, e-mail: haha@plen.ku.dk.

Souhrn

Tento článek popisuje degradaci široce využívaného antibakteriálního činidla triclosanu (5-chlor-2-(2,4-dichlorfenoxy)fenol) pomocí elektro-Fentonovského procesu. Elektrolytická studie byla provedena v kontinuálním uspořádání za čerpání reakční směsi skrze elektrolytickou jednotku skládající se z titanových elektrod potažených vrstvou směsných oxidů iridia a ruthenia. Veškeré experimenty byly provedeny za koncentrace triclosanu 10 mg/l. Byly studovány různé koncentrace Fe²⁺ jakožto Fentonova reagentu, různé koncentrace Na₂SO₄ jakožto pomocného elektrolytu, různé hodnoty průtoku, proudové hustoty, různé hodnoty pH a jejich dopad na průběh degradačního procesu.

Bylo zjištěno, že triclosan se silně adsorbuje na plastové části elektrolytického zařízení (cela, hadice atd.) během experimentů a tato skutečnost byla kvantifikována a brána v potaz během výpočtů. Během 80 minut elektrolytického procesu bylo degradováno 30 – 50 % triclosanu. Optimální podmínky elektro-Fentonovské degradace triclosanu byly: proudová hustota 24 mA/cm², průtok 50 ml/min, pH 4, počáteční koncentrace Fe²⁺ iontů 5 mg/l a 2 mmol/l Na₂SO₄.

Klířová slova: Degradace, elektro-Fenton proces, triclosan. pokročilé oxidační metody.

Chemical cleaning of the heating surfaces

Veronika BLAHUSKOVA, Barbora GRYSKOVA, Adrian PRYSZCZ, Jozef VLCEK

Institute of Environmental Technology, VSB-TU Ostrava, 17. listopadu 15,

708 33 Ostrava, Czech Republic,

e-mail: veronika.blahuskova@vsb.cz, barbora.grysova@vsb.cz,

adrian.pryszcz@vsb.cz, jozef.vlcek@vsb.cz

Abstract

The continuous development, increasing of demand and focusing on satisfaction of client requests in the area of the cleanliness maintaining of heat transfer surfaces of combustion plants nowadays indicates chemical cleaning between the most accessible methods to reduce the amount of deposits on heat transfer surfaces. This technology is offered by the French company A. I. T. DRIVEX, which has for many years consistently and systematically engaged in the problems of preventive and periodic cleaning of combustion chambers of energy equipment (especially of boilers) for the combustion of all types of fuels, including municipal and industrial wastes. The technology has already been successfully introduced in many energy installations, thermal power plants and combustion plants in France. The relevant environmental regulations in the countries of the European Union are respected. This method is based on the use of a chemical reagent periodically injected into the combustion chamber. The aim of the used technology is to reduce deposits formation on heat transfer surfaces and change their physico-chemical character, which consequently leads to facilitate their removal during operation and shutdown of equipment and to optimally working heating system. Due to complex technology chemical cleaning is environmentally friendly. The aim of this experiment was to verify its application; it was supported by contact and collaboration with A. I. T. DRIVEX and consequent renting of a required device for the necessary period. In connection with a number of visits to energy plants including combustion plants of municipal and hazardous wastes SITA Ostrava hazardous waste incineration plant was chosen.

Keywords: *Combustion plants, chemical cleaning, technology, reagent*

Introduction

Heating oils (heavy, waste), coal, wood, as well as municipal and industrial wastes¹ are burnt in all types of energy sources² in the industrial and tertiary sector. During combustion of these fuels the solid residues, deposits which are composed mainly by carbonaceous particles and contain a certain amount of mechanical unburned carbon are formed on heat transfer surfaces of boilers³. It is caused by the composition of consumed fuel, the process development of the crude oil refining and the diversification of fuel supply. The significant development of technologies for the crude oil processing in relation to market requirements in the so-called "white" oil products such as petrol, diesel, kerosene, etc. can be seen in the petrochemical industry currently. The waste product of these processes is chemically very complicated, it contains more impurities and its thermal valorisation becomes more problematical with greater formation of deposits during storage etc.

Due to the variable situation on the coal market operators of energy sources access to fuel supplies from different locations, and it is connected with the necessity of combustion ratios adjustment to achieve optimal operating parameters. The intensity of boilers clogging increases progressively with the number of operating hours and simultaneously regular maintenance of heat transfer surfaces during shutdowns is more complicated. Few studies have already focused on temporary employees who work intermittently through the annual maintenance and clean-up around different incinerators⁴. To evaluate workers' exposure to dioxin-like substance, the authors used a chemical-activated luciferase gene expression assay. In connection with the decrease of energy consumption boilers are often operated at less than nominal power.

Deposits^{5,6} on heat transfer surfaces are formed mainly by molten ash⁷. For their removal steam blowing or spraying with water, vibrating, hammering, blasting and acoustic methods are used. The issue of the preventive and periodic cleaning of combustion chambers by means of a non-mechanical way⁸ is closely related to the current requirements for environmentally friendly operation of all kind of incineration plants as well as their economically efficient operation. In co-operation with the management of SITA CZ a brief application analysis of technology A. I. T. DRIVEX has developed. After locating and determining the scope of deposits in the combustion section of the line the timetable of the experiment in accordance with planned downtime was determined. The character of deposits varies depending on the type of incinerated waste. The biggest influence on the chemical composition of deposits has incinerated hazardous waste, which is very heterogeneous and non-homogeneous in SITA CZ.

The A.I.T.DRIVEX company has a variety of reagents⁹ that are designed for different types of deposits from unburned carbon particles¹⁰ to molten particles. For the experiment type of reagent called DRIVEX 2200 was chosen.

Reagents are non-aggressive fluids without affecting the materials used in the construction of combustion devices (metal parts, refractory materials). The means are not dangerous for the operator to ensure their dosing; at the same time they are non-flammable and non-volatile (they should not evaporate at low temperatures). They are composed of compounds of water-soluble salts, professionally selected depending on where and how they are used, and also do not contain chemical elements dangerous to the atmosphere, e.g. heavy metals, SO₃, NO_x.

This liquid reagent¹¹ is injected directly (not continuously) into the flame. By reaction with oxygen in the flame the magnesium oxide particles are produced and entrained by the exhaust gases to the heat exchange surfaces and captured there. From the physico-chemical point of view DRIVEX 2200 solution is a clear, slightly acidic liquid with a pH 6. The main component of the solution DRIVEX 2200 is magnesium, the content of which is 65.5 g·l⁻¹. Magnesium is present in the form of MgO and in the form of MgCl₂. Other cations which are present in the solution in larger quantities are sodium (1.6 g·l⁻¹), potassium (1.2 g·l⁻¹) and calcium (4.4 g·l⁻¹). The DRIVEX 2200 consists mainly of chlorides, the amount of Cl⁻¹ is 180 g·l⁻¹. Sulphates are also present in the solution, the content of SO₃⁻² is 0.2 g·l⁻¹ and the nitrate content of NO₃⁻¹ is less than 0.1 g·l⁻¹. It is packaged in barrels or plastic containers of 20, 70, 220 kg and also in containers with a capacity of 1 100 kg.

In most cases from two to six injection per day is sufficient for creating and maintaining an active reagent film on heat transfer surfaces of the boiler. The aim is to create a sandwich-type layer (alternately by deposited particulates and reagent layer) and to simplify their removal. The continuous use of the product DRIVEX 2200 for preventive protection against deposit formation in hazardous waste incineration plant SITA CZ should provide:

- ✓ To keep the heat transfer surfaces clean as long as possible, therefore to provide energy savings.
- ✓ To reduce using of existing mechanical blowers¹² and dust emissions at devices that are not equipped with an efficient dedusting equipment.
- ✓ To minimize the formation of acidic products¹³.
- ✓ To extend the periodic cleaning cycle and considerably facilitate and accelerate their own clean-up of heat transfer surfaces during periodic shutdowns of the boiler.

Experimental part

After an agreement about the location of facilities with the participation of the company DRIVEX employees the technology was installed. For the nozzle installation long shutdown (30 days) was used, in which demanding reconstruction of the flue gas channel from the afterburner chamber to the 1st boiler draft was carried out and location for the passage of plug nozzles was selected.

Injection nozzle was mounted in the place of direction changes of flue gas, at the transition from the afterburner chamber into the first boiler. Due to high temperature at this point it was necessary to use a

sliding nozzle. Injecting DRIVEX should reduce the sticking of deposits in the 1st and 2nd boiler draft. In the next drafts the temperature is not so high for sticking of deposits.

The dosage is determined depending on the severity of deposit formation. The average dosage of reagent is approximately 2.5 - 4 kg of reagent DRIVEX 2200 for 10 000 kg of fuel. The company DRIVEX prepared and delivered the sliding nozzle and programmable console for controlling of the nozzle. The device requires a connection to a voltage of 380 V. The actual installation of the nozzle consists of a steel brackets welded to the outer steel structure of the flue gas channel.

It is needed that the nozzle is put in line with the surface of the flue gas channel for proper reagent injection (see Figure 1). Another requirement is that the nozzle is able to ejected so that there is no suction of cold air. Due to the location of the injection nozzle placed on the platform 30 m above the ground, it was necessary for transporting the reagent to the nozzle to use a 50 m rubber hose (1/3 ") and to bring to the console a compressed air with a pressure of 6 bar (see Figure 2). Additionally, there has been mounted a cover against the weather.

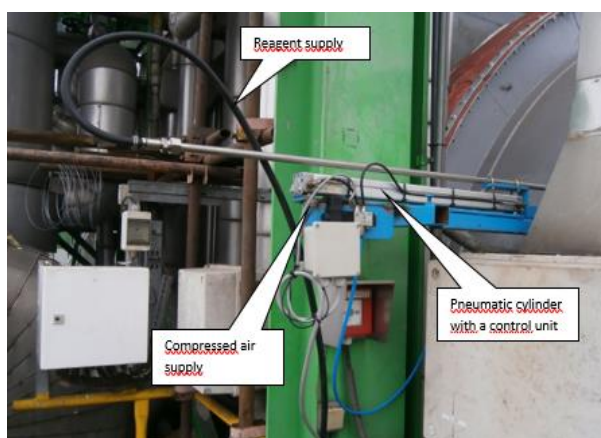


Figure 1: An established plug nozzle



Figure 2: Sealing of the nozzles

Workers from SITA were acquainted with the operation of the device, with the instructions and the application of technology DRIVEX. The experiment began after previous operation tests and setting of the nozzle. The duration of one injection cycle is about 1.5 minutes.

Results and discussion

Setting the dosage of the reagent has been designed after the discussion with the DRIVEX as follows:

1st Period: (10 days)

Daily dosing of 9.3 kg of reagent (reagent density 1,18) divided into 3 injections (every 8 h).

9.3 kg/10 t of incinerated waste, at a power of $2.65 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1} \times 24 \text{ h} \times 9.3/10 \approx 59.2 \text{ kg per day}$, ie 591.5 kg per 1st period.

2nd Period: (7 days)

Daily dosing of 6.5 kg of reagent (reagent density 1,18) divided into 3 injections (every 8 h).

6.5 kg/10 t of incinerated waste, at a power of $2.65 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1} \times 24 \text{ h} \times 6.5/10 \approx 41.4 \text{ kg per day}$, ie 190.5 kg per 2nd period.

3rd Period: (to the end of experiment)

Daily dosing of 4.3 kg of reagent (reagent density 1,18) divided into 3 injections (every 8 h).

4.3 kg/10 t of incinerated waste, at a power of $2.65 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1} \times 24 \text{ h} \times 4.3/10 \approx 27.2 \text{ kg per day}$, ie 3 375.3 kg per 3rd period.

For a 141-day test it is necessary to add **4 157.3 kg** of reagent. At 1 container of 1 100 kg the consumption is less than 4 containers. The contract price of € 5/kg = € 20 786.6 (at a rate of € 1 = CZK 25) = approx **CZK 519 665**.

Annual cost of reagent

At 340 operating days and an average daily reagent consumption of 28 kg, the annual consumption will be 9520 kg, i.e. 9 containers at the price of CZK 105/kg x 9520 kg = **CZK 999 600**.

Annual losses due to shutdowns

The shutdowns for cleaning the combustion chamber and heat exchange surfaces are made 4 times per year and include, among others:

- ✓ the cost of renting scaffolding,
- ✓ the cost of removing the cleaning product,
- ✓ unburnt wastes,
- ✓ unmanufactured and replacement energy.

The total annual loss is **CZK 15 462 800**.

Economic return

The number of shutdown days, which offset the cost of the used technology DRIVEX is about 3 days.

Numerical expression

A list of parameters that DRIVEX technology can affect has been worked out for two periods:

- a) a period without the use of DRIVEX technology,
- b) a period after clean-up, starting without a new DRIVEX application.

The following table shows the parameters mentioned, stated in average values.

Parameters	Average of 10-day values before using DRIVEX	Average of 10-day values after using DRIVEX
Amount of processed waste (t·h ⁻¹)	2.65	2.62
Amount of steam (t·h ⁻¹)	6.80	7.57
Temperature of superheated steam (°C)	240	309
Flue gas temperature at the outlet of the afterburning chamber (°C)	1050	1180
Flue gas temperature at the boiler outlet (°C)	336	309

From the parameters listed in the table it can be stated that they developed positively. The heat transfer efficiency is increased in the period after termination of the experiment and using the reagent DRIVEX. The equipment has provided sufficient reliability for unattended operation. During the shutdown after the end of the experiment:

- ✓ the walls of the rotary kiln equipped with a refractory lining showed good condition,
- ✓ there has been a decrease in the amount of sediment at the bottom of the chamber,
- ✓ the nature of the deposits was changed in terms of hardness, they were more brittle and less adhesive.

The explanation is as follows, preventative technologies caused the phenomenon reduces sticking of deposits in the 1st and 2nd boiler draft. With regard to the temperature in the other parts of boiler, there is no longer any danger of sticking the ash deposits. These appeared in a smaller amount in the 3rd and 4th boiler dump.

Conclusions

Performed tests showed positive effects. However, the method is still based on empiricism. The determination of the amount of reagent varies during operation, especially for the combustion of mixed types of waste. Simple financial analysis indicates profitability when the downtime due to mechanical cleaning of combustion surfaces is shorter of 3 days. From the total of four annual shutdowns could be by using the preventive technologies DRIVEX one shutdown eliminated.

The reagent layer with high melting point prevent the deposits particles established a cohesive mass with adhesive properties. The resulting deposits are therefore fragile and they deposit form layers, which can be easily removed. The creation of layers is influenced by MgO in the reagent (DRIVEX 2200). This is a method of preventing (limiting) erosion and corrosion of the heat transfer surfaces. This technology with minimum investment and operating costs leads not only to increase the efficiency of incineration, but also reduces the downtime for maintenance cleaning.

Liquid reagents are absolutely safe for the materials of combustion devices and for the environment since it does not contain heavy metals. The reagents do not form toxic emissions.

Acknowledgment

This work was financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic in the "National Feasibility Program I", project LO1208 "TEWEP".

References

1. Bilitewski, B., Härdtle, G., Marek, K.: Berlin Heidelberg, Germany: Springer-Verlag 1994.
2. Jiang, D., Xu, H., Khan, H.I., (...), Deng, B., Zhang, N.: *Thermal Eng.* 113, 1164 (2017).
3. Kuriger, R., Young, D., Mackenzie, M., Sarv, H., Trembly, J.: *J. Therm. Sci. Eng. Appl.* 9, 011009 (2017).
4. Thung T.Shih, Hsiu L. Chen, Yei L. Wu, Yun C. Lin, Ching C. Lee: *Chemosphere* 64, 1444 (2006).
5. Garba M.U., Ingham D.B., Ma L., Degereji M.U., Pourkashanian M., Williams A.: *Fuel* 113, 863 (2013).
6. Amand L.E., Leckner B., Eskilsson D., Tullin S.: *Fuel* 85, 1313 (2006).
7. Tang Z., Chen X., Liu D., Zhuang Y., Ye M., Sheng H., Xu S.: *J. Environ. Sci.* 48, 169 (2016).
8. Zhao Q., Wang X.: *Surf. Coat. Technol.* 192, 77 (2005).
9. Ponchel, A., Cassez, A., Bricout, H., Fourmentin, S., Landy, D., Monflier, E. Eco-efficient catalytic dechlorination of gaseous effluents in aqueous cyclodextrin solutions. 9th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes Isl, GREECE, 1 – 3rd September, 2005.
10. Decree of the Czech Ministry of the Environment No 415/2012 Coll., on permissible level of pollution and the discovery and implementation of certain other provisions of the Clean Air Act (emission regulation).
11. A. I. T Drivex: Contre l'encrassement des chaudières, *Revue du Papier Carton* 65, 46 (2003).
12. Breeding, Ch., Tandra, D., Shah, S.Boiler: ASME 2010 Power Conference, Chicago, USA, 13 – 15th July 2010.
13. Shuangchen, M., Jin, C., Kunling, J., (...), Sijie, Z., Kai, W.: *Renewable Sustainable Energy Rev.* 73, 225 (2017).

Chemické čištění teplosměnných ploch

Veronika BLAHUŠKOVÁ, Barbora GRYSOVÁ, Adrian PRYSZCZ, Jozef VLČEK

Institut environmentálních technologií, VŠB TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava,
e-mail: veronika.blahuskova@vsb.cz, barbora.grycova@vsb.cz, adrian.pryszcz@vsb.cz,
jozef.vlcek@vsb.cz

Souhrn

Neustálý vývoj, zvýšení poptávky a zaměření se na uspokojení požadavků klientů v oblasti udržování čistoty teplosměnných ploch spalovacích zařízení řadí dnes chemické čištění mezi nejdostupnější způsoby pro snížení množství úsad na teplosměnných plochách. Technologii nabízí francouzská společnost A. I. T. DRIVEX, která se již řadu let soustavně a systematicky zabývá problémy preventivního i periodického čištění spalovacích prostor veškerých energetických zařízení (především kotlů) na spalování všech druhů paliv, včetně zařízení na komunální i průmyslové odpady. Jsou respektovány všechny příslušné ekologické předpisy, platné v zemích Evropské unie. Technologie je již úspěšně zavedena v mnoha energetických zařízeních, tepelných elektrárnách a spalovacích zařízeních ve Francii. Metoda je založena na použití chemického reagentu injektovaného periodicky do spalovacího prostoru. Cílem použité technologie je omezení vzniku úsad na teplosměnných plochách a změna jejich fyzikálně-chemického charakteru, což následně vede k usnadnění jejich odstraňování při provozu i odstávce zařízení a optimálně fungující topné soustavě. Díky komplexně řešené technologii je chemické čištění šetrné k životnímu prostředí. Cílem experimentu bylo ověřit její použití, což umožnil kontakt a spolupráce se společností A. I. T. DRIVEX a následné zapůjčení potřebného zařízení na nezbytnou dobu. V návaznosti na návštěvy řady energetických zařízení vč. spaloven komunálních i nebezpečných odpadů byl zvolen provoz spalovny nebezpečného odpadu spol. SITA CZ v Ostravě.

Klíčová slova: spalovací zařízení, chemické čištění, technologie, reagent.

Methods for cyanide removal from wastewater

Ivan KOUTNÍK, Martina VRÁBLOVÁ, Marcel ŠIHOR

Institute of Environmental Technology, VSB-TU Ostrava, 17. listopadu 15, 70833 Ostrava, Czech Republic

e-mail: ivan.koutnik@vsb.cz, martina.vrablova@vsb.cz, marcel.sihor@vsb.cz

Summary

Hazardous wastewater containing free or complex cyanides brings potential risk to the environment. Therefore, cyanides as highly toxic compounds must be destroyed or removed from wastewater prior to its discharge. We tested several methods for cyanides removal from standard water and industrial wastewater in laboratory experiments. Sorption, precipitation, oxidation and advanced oxidation processes were selected for their potentially high efficiency and ease of transfer into practice. Advanced oxidation processes yielded the most promising results.

Keywords: Cyanide, Wastewater, Advanced oxidation processes, Precipitation, Ferrate, Adsorption

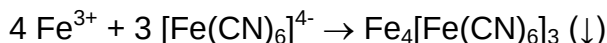
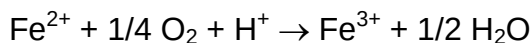
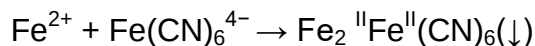
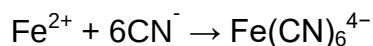
Introduction

Cyanides are dangerous harmful inorganic substances toxic not only to aquatic environment. They can occur in water either as free cyanide (CN^-) or in complex cyanides. Free cyanide shows the highest toxicity, while the toxicity of the complex compounds depends on their stability constants¹. Cyanides are toxic not only for fish but also for other aquatic organisms. HCN and CN^- complex cyanides of Cd, Zn and Cu have a strong toxic effect, complex cyanides of Ni exhibit moderate toxicity and complex cyanides of Fe^{2+} and Fe^{3+} are slightly toxic due high stability of complex anions².

Wastewater containing free and complex cyanides is generated during various industrial activities (e.g. chemical synthesis or metallurgical processes)³. Due to their toxicity they must be removed from wastewater prior to discharge into ecosystem. Most chemical destruction processes are based on the principle of converting cyanide into a less toxic compound using an oxidation reaction⁴:

Hypochlorite reaction	$\text{CN}^- + \text{ClO}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{Cl}^-$
Hydrogen peroxide reaction	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CN}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{O}$
Mixture of sulfur dioxide/air reaction	$\text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{SO}_4$
Peroxymonosulfuric acid reaction	$\text{H}_2\text{SO}_5 + \text{CN}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{H}_2\text{SO}_4$
Alkaline chlorination	$\text{Cl}_2 + \text{CN}^- \rightarrow \text{CNCl} + \text{Cl}^-$ $\text{CNCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OCN}^- + \text{Cl}^- + 2 \text{H}^+$
Ozone reaction	$\text{O}_3 + \text{CN}^- \rightarrow \text{CNO}^- + \text{O}_2$
Ferrate reaction	$2 \text{HFeO}_4^- + 3 \text{HCN} + \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{CNO}^-$

Another method transforms cyanide into insoluble complex upon reaction with the ferrous cations^{5, 9}:



A promising method for cyanides destruction is utilization of advanced oxidation processes with UV irradiation, which ensures destruction of both free and some complex cyanides⁶.

In this work, synthetic water solution containing CN^- as well as a real wastewater from industry containing both free and complex cyanides were used to investigate several treatments to remove or destroy toxic cyanides. Sorption, precipitation, ferrate oxidation and advanced oxidation processes using UV irradiation and H_2O_2 were tested as methods usable in industrial wastewater treatment. The aim of the work was to apply the above method and results obtained on artificial samples to real wastewater samples from the carbochemical industry and find the most efficient method for removal of cyanides from this concrete type of wastewater.

Experimental part

Materials

Wastewater and standards: Real industrial wastewater contaminated with free and complex cyanides was used for experiments (Tab. 1). Samples were untreated or diluted by distilled water to achieve required ions content or treated by NaOH solution to obtain values of pH suitable for testing. Cyanide standard solution with CN^- concentration of 1000 mg/L (Sigma-Aldrich) was used for methods verification and calibration.

Table 1: Parameters of real wastewater samples used in experiments

pH	-	7.5
t	°C	20
N-NH ₄	mg/L	3.5
NO ₃ ⁻		65.5
CN ⁻		100
CHSKCr		135

Adsorbents: Six samples of commercially available activated carbon were used for sorption testing. Sorbents are available under the tradename AC 20 (powdered activated carbon), K 8x30, K 4x8, MA C6 D40, MA C6 4x6 and MA C6 8x30 (granulated activated carbon) (EURO – Šarm, s. r. o., CZ; Resorbent, s.r.o., CZ). Sorbents "K" were made by physical activation of coconut shell, adsorbents "MA" were made by physical activation of coal (*activation by high temperature steam*).

Coagulant: Lab grade ferrous sulphate was used as a coagulant/precipitant.

Oxidant: Ferrate (commercial designation ENVIFER) produced by Nano Iron, s.r.o. (CZ) was used as an oxidation reagent. ENVIFER is a ferrate containing product (ferrate = iron in high oxidation state) having powerful oxidation capacity. This product is designed primary as oxidative technology for wastewater treatment.

Methods

Cyanide determination: To determine exact value of cyanide concentration in the samples, distillation, colorimetric reaction and UV-VIS measurement (UV-Vis Spectrophotometer, Specord 250 Plus, AnalytikJena, Germany) was carried out according to ČSN ISO 757415⁷.

Sorption: 1000 mL of the wastewater diluted to final cyanide concentration of 7.2 mg/L with 8g of the selected adsorbent was stirred in a glass beaker for one hour. pH was adjusted to alkaline values (pH = 10) by NaOH to prevent the formation of HCN gas. Saturated adsorbent was removed by centrifugation and residual cyanide was determined.

Dependence of cyanide removal on pH was tested by the same method on real wastewater samples with cyanide concentration 100 mg/L and pH adjusted to values 8, 9 and 12.

Precipitation kinetics: 50 mL of the real wastewater containing cyanide at a concentration of 100 mg/L CN⁻ in a stirred glass beaker was tempered to 22 °C and 40 mg of ferrous sulphate was added. Sample for the determination of cyanide content was taken after each 15 min. Precipitated cyanide complex was removed from mixture by centrifugation and residual cyanide was determined. Whole procedure was performed at three different values of pH: 8, 9 and 10.

Oxidation: Laboratory tests were performed by the batch method in the stirred reaction flask. Ferrate (ENVIFER) solution (1.5 g/L) was added to a flask containing 50 mL of real wastewater diluted to final cyanide concentration of 3 mg/L CN⁻ (to reduce the consumption of expensive oxidation agent). Sample for the determination of cyanide was taken 60 min after each ferrate addition.

Advanced oxidation processes: Laboratory tests were performed by the batch method in the stirred beaker. 100 mL of wastewater with cyanide concentration 100 mg/L CN⁻ was treated by 35% H₂O₂ or treated by H₂O₂ and irradiated with UVC; the depth of the irradiated layer was 5.7 mm. The intensity of the incident irradiation was 2.24 mW/cm². Samples for determination of cyanide were taken after 30, 60 or 120 min of irradiation.

Results and discussion

Sorption

Several types of sorbents were tested for their effectivity of cyanides removal from wastewater with cyanide concentration of 7.2 mg/L. Experiments showed large differences between sorbents (Fig. 1). The best results were obtained with sorbent AC 20 – powdered activated carbon. Differences between sorbents made from coconut shells ("K") and coal ("MA") were small and were more dependent on granulometry of sorbents. Moreover, sorbents based on active carbon were characterized by a higher efficiency than mineral materials – slate, coal mine tailings and ash. This was tested on standard water with CN content 0.2 mg/L which was prepared from cyanide standard (data not shown). However the best cyanide removal efficiency achieved by sorption from wastewater was in average lower than 40 % for pH 10.

The influence of pH on cyanide removal was tested in the real wastewater samples with cyanide content 100 mg/L (Fig. 2). Sorbent AC 20 was used for testing because of its highest efficiency in previous experiments. Higher pH led to increased efficiency of cyanide removal by sorption up to almost 60 % at pH 12. On the contrary, adjustment of pH of the solution to lower values led to reduction of sorption efficiency due to the predominance of molecular form of cyanide (HCN) same as reduction of total positive charge of the sorbent surface^{8, 9}. Opposite trend of pH influence is visible in precipitation complexing reactions (Fig. 3).

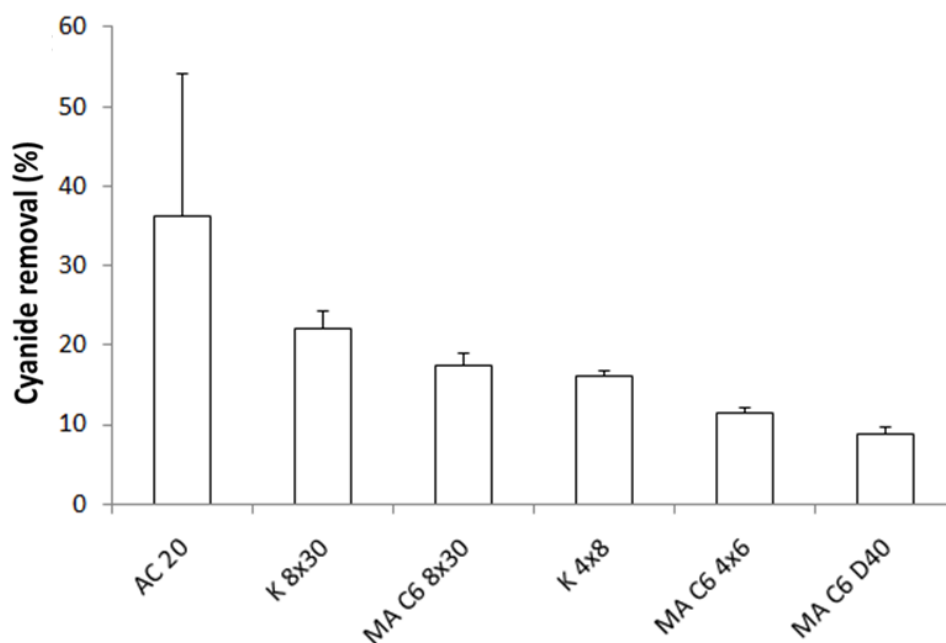


Figure 1: A comparison of the efficiency of sorbents on cyanides removal. Real wastewater diluted to final concentration 7.2 mg/L CN^- , pH = 10 was used for sorbent testing

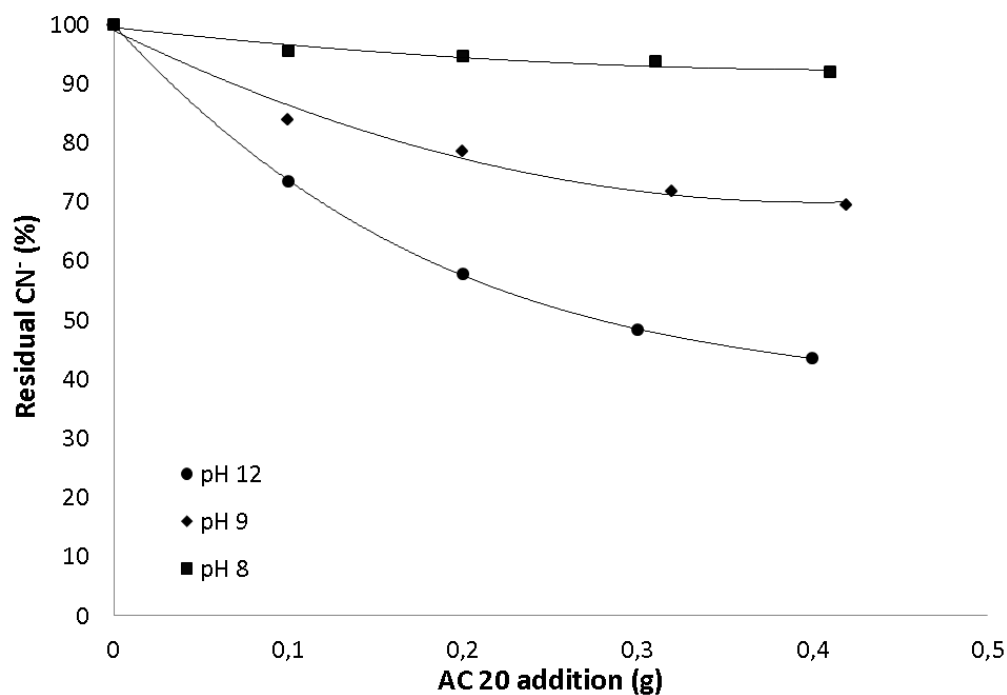


Figure 2: Example of influence of pH on cyanide removal. Real wastewater with cyanide content 100 mg/L at three different pH and sorbent AC 20 were used for testing

Precipitation

Removal of cyanides from wastewater by precipitation of insoluble cyanide complexes was tested as an alternative to the sorption processes (Fig. 3). Both reaction time and pH influence on precipitation efficiency were taken into account. Higher pH values (pH 10) led to faster equilibration of the reaction in time of 60 min with relatively high residual CN^- , whereas in lower pH (pH 8) the equilibrium has not been achieved yet. Our results are consistent with previously published results¹⁰, where optimal values of pH for precipitation were found between 5.5 and 6.5. Lower pH values led to incomplete precipitation, whereas high pH values led to cyanide complex decomposition. Nevertheless, pH dependence is lower in precipitation reaction than in sorption, when the differences between pH 8 and pH 9 are huge. Moreover, efficiency of cyanide removal increased up to 90 % when precipitation method was used.

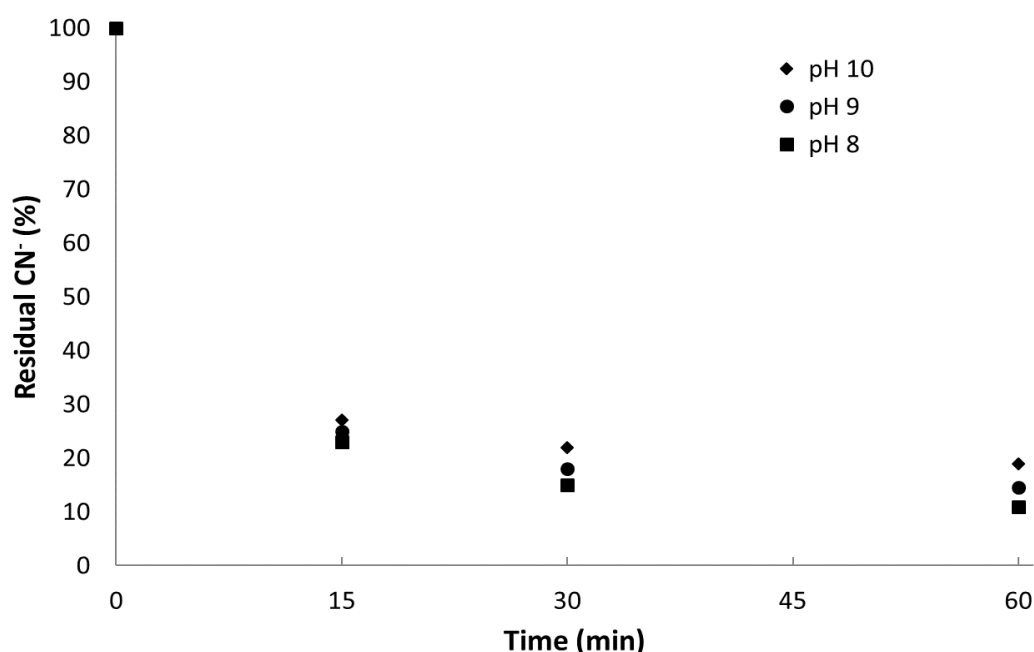


Figure 3: Kinetics of precipitation of cyanides by ferrous sulphate. Real wastewater with three different values of pH was used

Ferrate oxidation

Ferrate oxidation appears to be a promising method for cyanide removal (Fig. 4). Ferrate addition to the real wastewater samples, with cyanide concentration of 3 mg/L, reduced cyanide content significantly, but still not completely. The minimum residual CN^- was achieved after addition of 7.5 mg ferrate product ENVIFER. Another increase in ferrate concentration did not further reduce CN^- concentration. Calculated stoichiometric ratio $\text{Fe(VI)}/\text{CN}^-$ was 4.2 for real wastewater and 0.9 for synthetic water, which is similar to previously published results^{11,12}. Higher stoichiometric ratio in wastewater was caused by other oxidizable compounds present in polluted water.

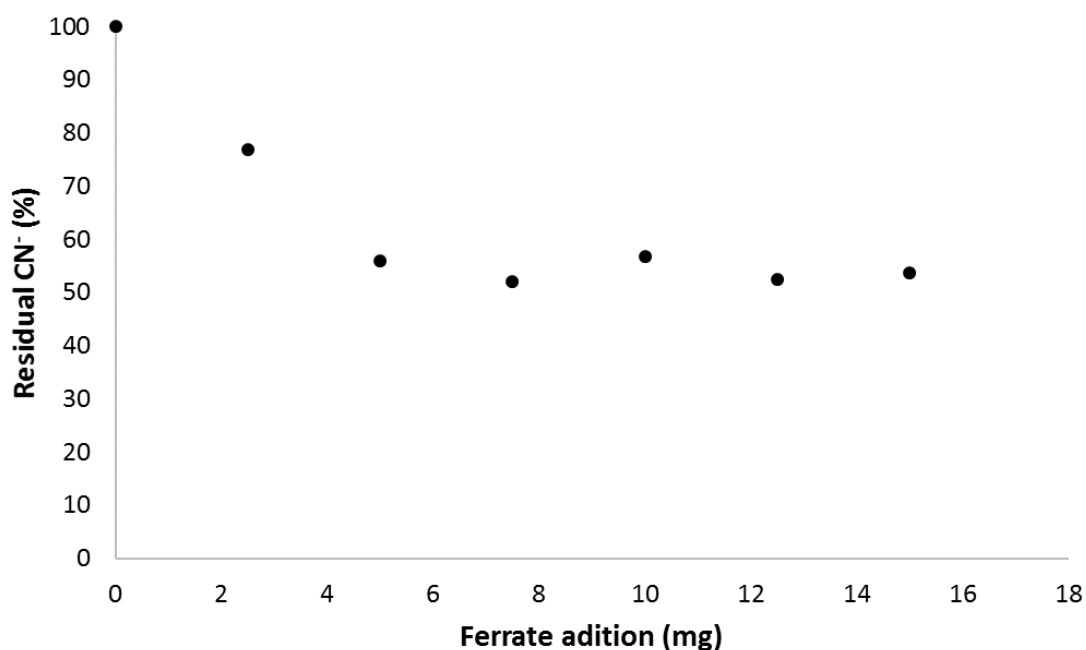


Figure 4: Ferrate oxidation of cyanides in the wastewater sample and its dependence on ENVIFER addition.

Advanced oxidation processes

Advanced oxidation of free cyanides and cyanide complexes was examined in wastewater samples by the batch method. Both UVA and UVC light sources in combination with H₂O₂ were tested. Advanced oxidation of cyanides under UVA irradiation led to reduction of free cyanide by 30 % after 60 min of reaction (data now shown), which corresponds to already published results¹³. Better results should be achieved when reaction time is longer. For UVA irradiation, the best efficiency was achieved after 120 min reaction time (more than 60 %), thus doubling in reaction time led to doubling in efficiency. Dramatic increase in the efficiency was observed when combination of UVC irradiation and H₂O₂ addition was used (Fig. 5). The wavelength shift to the shorter values in the case of UVC irradiation thus contributed to almost complete removal of cyanide from the water (efficiency 80 % after 30 min of reaction in real wastewater; efficiency almost 100 % in standard water (data not shown)). Differences in efficiency of cyanide removal from standard water and wastewater should be based on the fact, that real wastewater is much more turbid and penetration of radiation is limited. UVC irradiation increased the efficiency by 20 - 30 % compared to effect of peroxide alone and this effect was similar in real wastewater and standard water. For better efficiency, longer reaction time and/or higher intensity of UVC irradiation or higher amount of H₂O₂ should be used for cyanide removal from real wastewater.

Comparison of individual methods for cyanide removal from wastewater

Four methods were used in our experiments – sorption, precipitation, oxidation and advanced oxidation processes. Conditions for experiments were selected according to results obtained on synthetic standard water taking into account usability of methods in the industry. Methods differed in efficiency of cyanide removal and weight ratio of used reagents to cyanides removed from wastewater (Tab. 2). Each of method has its advantages and disadvantages and they differ also in the amount of consumed energy and in price, thus other evaluation is needed to choose the most appropriate method for industrial application.

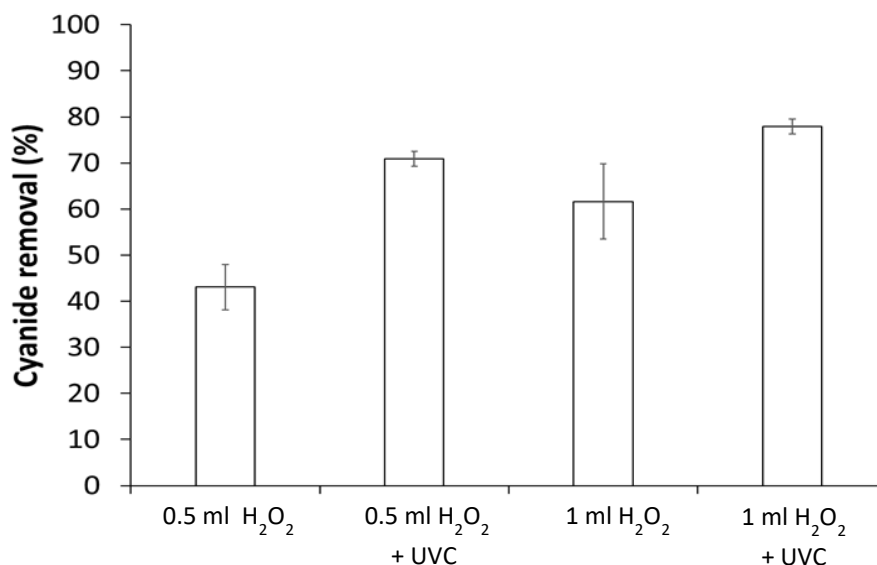


Figure 5: The efficiency of cyanide removal from wastewater by advanced oxidation processes. Advanced oxidation of cyanides after addition of different amount of H₂O₂ alone or in combination with UVC irradiation. Samples for cyanide determination were taken after 30 min of treatment

Table 2: Efficiency of methods used for cyanide removal from wastewater in our experiments under specific conditions described in “Material and Methods”

Method	Reagent	Weight ratio (Reagent : cyanides)	Obtained efficiency of cyanide removal	Initial concentration CN ⁻ (mg/L)
Sorption	AC 20	6 : 1	60 %	100
Precipitation	FeSO ₄	9 : 1	90 %	100
Oxidation	ENVIFER	100 : 1	50 %	3
AOPs*	H ₂ O ₂	42 : 1	80 %	100

*Advanced oxidation processes H₂O₂ + UVC

Conclusions

The current level of knowledge offers a variety of applicable methods to purify wastewater contaminated with cyanide. Selection of the optimal methods for cyanide removal must be based on specific conditions and parameters of the technology. Important parameters for this choice are: the required residual cyanide concentration, amount / flow of contaminated water and other contaminants contained in the water. In our experiments several methods for free and/or complex cyanides removal were tested. The lowest residual cyanide concentration was achieved by advanced oxidation process under UVC irradiation with addition of hydrogen peroxide in standard water. Decomposition of cyanides by advanced oxidation processes seems to be very promising, but requires solving the problem of purification of turbid water with strongly reduced permeability to UV irradiation. Further method, precipitation of cyanides by ferrous sulphate, provides good stability and due to the low solubility of ferric ferrocyanide complex is an efficient method for free cyanide removal. Sorption on activated carbon is currently often used technology for the purification of a wide range of wastewater. However, for application of this method it is necessary to solve the problem of disposal or recovery of saturated sorbents. Wastewater treatment by ferrate gives reasonable values of cyanide removal efficiency, but requires finding its source in sufficient quantity, quality and also affordable price.

Acknowledgment

This work was financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic in the "National Feasibility Program I", project LO1208 "TEWEP".

References

1. Bengtsson B. T., Triet T.: *Ambio*, 23 (1994), p. 473 – 477
2. Manar R., Bonnard M., Rast C., Veber A. M., Vasseur P.: *J. Hazard. Mater.*, 197 (2011), p. 369 – 377
3. Muezzinoglu A.: *Crit. Rev. Environ. Sci. Tech.*, 33 (2003), p. 45 – 71
4. Kuyucak N., Akcil A.: *Miner. Eng.*, 50–51 (2013), p. 13 – 29
5. Yu X. B., Xu R. H., Wei CH., Wu H. Z.: *J. Hazard. Mater.*, 302 (2015), p. 468 – 474
6. Barakat M. A., Chen Y. T., Huang C. P.: *Appl. Catal. B. Environ.*, 53 (2004), p. 13 – 20
7. ČSN ISO 75 7415. *Jakost vod - Stanovení celkových kyanidů po destilaci - Metoda fotometrická, odměrná a potenciometrická*. Praha, 2010.
8. Dasha R. R., Balomajumderb Ch., Kumar A.: *Chem. Eng. J.*, 146 (2009), p. 408 – 413
9. Stavropoulos G. G., Skodras G. S., Papadimitriou K. G.: *Appl. Therm. Eng.*, 74 (2013), p. 182 – 185
10. Adams M. D.: *J. S. Afr. Inst. Min. Metal.*, 92 (1992), p. 17 – 25
11. Sharma V. K.: *Eur. J. Miner. Process. Environ. Protect.*, 3 (2003), p. 301 – 308
12. Sharma V. K., Smith J. O.: Removal of Cyanide by Ferrate(VI) Ion. <http://infohouse.p2ric.org/> [online]. [cit. 2017-04-04]. Dostupné z: <http://infohouse.p2ric.org/ref/29/28138.pdf>
13. Ford J., Hernandez R., Zappib M.: *Environmental Progress* [online]., 25 (2006), p. 32 – 38. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/ep.10098>

Metody odstraňování kyanidů z odpadních vod

Ivan KOUTNÍK, Martina VRÁBLOVÁ, Marcel ŠIHOR

VŠB-TU Ostrava, Institut environmentálních technologií, 17. listopadu 15,
708 33 Ostrava

e-mail: ivan.koutnik@vsb.cz, martina.vrablova@vsb.cz, marcel.sihor@vsb.cz

Souhrn

Odpadní vody obsahující volný nebo v komplexech vázaný kyanid mohou být potenciálně nebezpečné pro životní prostředí. Kyanidy jako vysoce toxické látky proto musí být v odpadních vodách rozloženy nebo z nich odstraněny ještě před jejich vypuštěním. V laboratorních experimentech jsme testovali několik metod pro odstraňování kyanidů jak z modelové standardní vody, tak z průmyslové odpadní vody. Sorpce, srážení, oxidace a pokročilé oxidační procesy byly vybrány pro jejich potenciálně vysokou účinnost a snadnou přenositelnost do praxe. Jako nejúčinnější metoda odstraňování kyanidů se jeví využití pokročilých oxidačních procesů.

Klíčová slova: kyanid, odpadní voda, pokročilé oxidační procesy, srážení, železan, adsorpce

Příprava anion-výměnné membrány

Lucie ZÁRYBNICKÁ^{1,2}, Eliška STRÁNSKÁ³, Jana MACHOTOVÁ²

¹VŠPJ Jihlava, Katedra technických studií, Tolstého 1556/6, 586 01 Jihlava

²Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice

³MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem

e-mail: Zarybnicka.L@email.cz

Souhrn

Předložená práce se zabývá přípravou hybridní anexové membrány, která spočívá v povrchové modifikaci komerčně dostupné polyethersulfonové (PES) membrány [1]. Jedná se o kovalentně vázanou vrstvu obsahující kopolymer poly(styren-co-divinylbenzen-co-4-vinylbenzylchlorid), která zlepšuje elektrochemické vlastnosti PES membrány. Připravené anexové membrány byly testovány pomocí stanovení iontovýměnné kapacity, specifického odporu, permselektivity. Studium morfologie připravených membrán bylo provedeno pomocí SEM analýzy a FT-IR spektroskopie. Připravené membrány mají potenciál ve využití např. v elektrodialyzačních procesech.

Klíčová slova: anexová membrána, PES membrána, elektrochemické procesy

Úvod

Předložená práce se zabývá přípravou hybridní anexové membrány, která spočívá v povrchové modifikaci komerčně dostupné polyethersulfonové (PES) membrány [1]. Jedná se o kovalentně vázanou vrstvu obsahující kopolymer poly(styren-co-divinylbenzen-co-4-vinylbenzylchlorid), která zlepšuje elektrochemické vlastnosti PES membrány. Připravené anexové membrány byly testovány pomocí stanovení iontovýměnné kapacity, specifického odporu, permselektivity. Studium morfologie připravených membrán bylo provedeno pomocí SEM analýzy a FT-IR spektroskopie. Připravené membrány mají potenciál ve využití např. v elektrodialyzačních procesech.

Experimentální část

MATERIÁLY

Chemikálie:

Monomery: vinylbenzylchlorid (VBC), divinylbenzen (DVB), styren (St)

Iniciátory: benzoylperoxid (BPO)

Rozpouštědla: tetrahydrofuran (THF)

Ostatní chemikálie: NaOH, HCl, demi voda, trimethylamin (TMA)

Testované membrány:

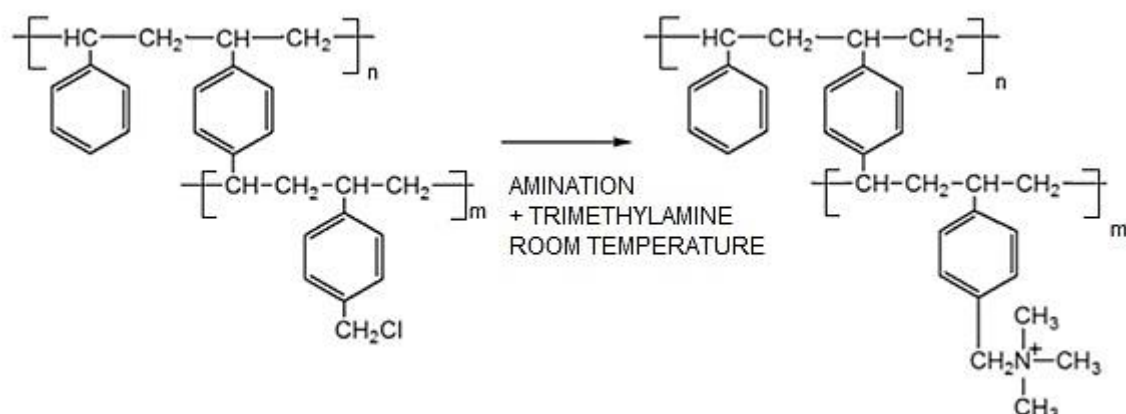
Tlakové PES membrány - MT, Cut-off: 5000 Da, pH operate 2 – 10 (25°C), 3 – 9 (55°C), max. temp. 55°C, max. tlak 1,2 bar

POUŽITÉ METODY

- SEM (skenovací elektronový mikroskop) QUANTA FEG 450, ESEM mód
- Analytický titrátor - stanovení IEC (iontově-výměnná kapacita)
- Cella na měření elektrického odporu a permselektivity

MODIFIKACE PES MEMBRÁNY

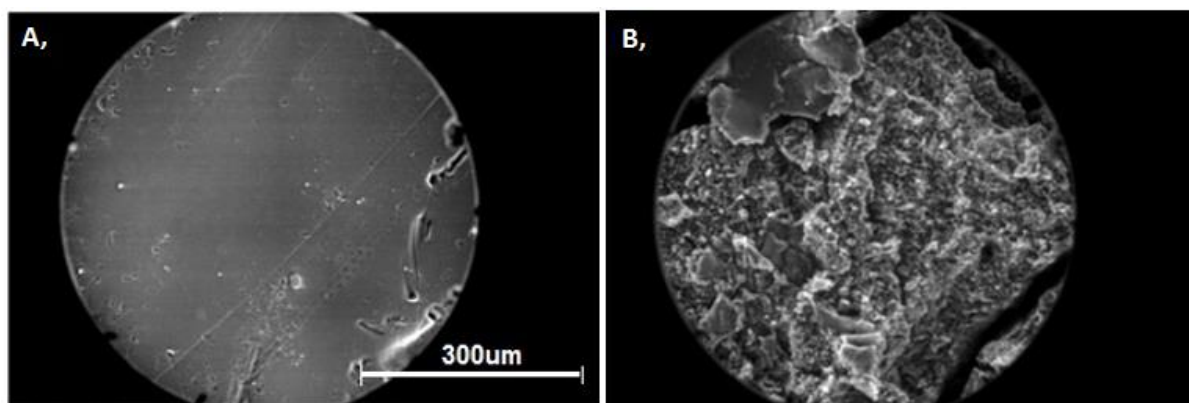
Pro pokusy byla zvolena vysokotlaká membrána PES. Polymerizace byly prováděny mezi skly při teplotě 80 °C s odvodem vznikajícího tepla pomocí vody. Jako iniciátor byl využit BPO. Před vlastní polymerizací byly vždy membrány čištěny pomocí demi vody a přes noc smočeny ve vybraných monomerech (48,7 hm.% VBC, 16,2 hm.% DVB, 32,5 hm.% St). Následovalo přidání 2,6 hm.% iniciátoru BPO a aplikace membrány mezi skla a vlastní polymerizace po zvolenou dobu 5 hodin. Poté byly membrány extrahovány pomocí THF po dobu 72 hodin. Po extrakci byly membrány přes noc smočeny v 45 hm.% TMA za stálého míchání (Obrázek 1), poté následovalo promytí membrán pomocí demi vody s následným smočením vzorků do 1M NaOH (8 hodin, v polovině výměna roztoků za nový), promytím demi vodou a smočením v 1M HCl (8 hodin, v polovině výměna roztoků za nový).



Obrázek 1: Aminace polymerní vrstvy pomocí TMA

Výsledky a diskuse

U připravených hybridních PES membrán bylo provedeno stanovení IEC, stanovení elektrochemických vlastností, proveden SEM. Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu bylo potvrzeno, že kovalentně vázané vrstva kopolymeru je homogenní (obrázek 2).



Obrázek 2: SEM snímky (500x zvětšení): A – PES membrána bez povrchové modifikace a extrakce rozpouštědlem, B – anionově-výměnná PES membrána po extrakci THF

Z hlediska elektrochemických vlastností byla u anion-výměnné PES membrány stanovena permselectivita s hodnotou 73.2 %, dále plošný a specifický odpor (tabulka 1), pro porovnání byl plošný a specifický odpor také stanoven u modifikované PES membrány bez aminace a PES membrány bez modifikace (tabulka 1).

Tabulka 1: Vybrané výsledky PES membrán

	Tloušťka	R _A	R _S	IEC
	[μm]	[Ω.cm ²]	[Ω.cm]	[meq/g]
PES membrána bez modifikace	196	2.53	129.10	-
Modifikovaná PES membrána bez aminace	284	144.38	5083.90	-
Modifikovaná PES membrána po aminaci	386	5.20	179.00	1.22

R_A - plošný odpor membrány [Ω.cm²]

R_S - specifický odpor membrány [Ω.cm]

Závěry

Byla připravena modifikovaná anion-výměnná PES membrána, která byla modifikována kopolymerem poly(styren-co-divinylbenzen-co-4-vinylbenzylchlorid). Modifikovaná PES membrána byla charakterizována z hlediska morfologie pomocí skenovacího elektronového mikroskopu, kde bylo potvrzeno, že je kovalentně vázaná vrstva homogenní. Dále byla u modifikované PES membrány stanovena IEC s výsledkem 1.22 meq/g. Anion-výměnná membrána vykazovala plošný odpor 5.2 Ω.cm² a specifický odpor 179 Ω.cm.

Poděkování

Tato práce vznikla v rámci projektu LO1418 „Progresivní rozvoj Membránového inovačního centra“ podporovaného programem NPU I Ministerstva školství a tělovýchovy České republiky a s využitím infrastruktury Membránového inovačního centra.

Literatura

[1] Zarybnicka L., Stranska E., Machotova J., Lencova G.: International Journal of Polymer Science. Vol. 2016, Article ID 8213694, 2016.

The preparation of anion-exchange membrane

Lucie ZÁRYBNICKÁ ^{1,2}, Eliška STRÁNSKÁ ³, Jana MACHOTOVÁ ²

¹ Department of Technical Studies, VSPJ, Tolsteho 16, 586 01 Jihlava

² Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentska 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic

³ MemBrain s.r.o., Pod Vinici 87, 471 27 Straz pod Ralskem, Czech Republic

Summary

This paper deals with the preparation of hybrid anion-exchange membrane which consists in the surface modification of commercially polyethersulfonic (PES) membrane [1]. It is a covalently bonded layer comprising poly (styrene-co-divinylbenzene-co-4-vinylbenzyl chloride) copolymer which improves the electro-chemical properties of the PES membrane. The prepared anion-exchange membranes were tested by determining ion-exchange capacity, specific resistance, permselectivity. Study of morphology of prepared membranes was performed by SEM analysis and FT-IR spectroscopy. The prepared membranes have potential in use for example in electrodialysis processes.

Keywords: anion-exchange membrane, PES membrane, electro-chemical process

Optimalizace armující textilie pro anionvýměnné membrány do kataforetických tubulárních boxů

Eliška STRÁNSKÁ, Kristýna WEINERTOVÁ, David NEDĚLA, Jan KŘIVČÍK

MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem,
e-mail: Eliska.Stranska@membrain.cz

Souhrn

Elektroforézní lakování je jednou z metod elektroforézní depozice. Kataforéza je metoda nanášení vodou ředitelných laků elektrochemickým způsobem, kdy je lakovaný předmět zapojen jako katoda ve stejnosměrném poli elektrolytu a jsou na něm vylučovány kationty laku. Jako protielektroda je zapojen tzv. elektroforézní box s anionvýměnnou membránou, který kromě funkce anody slouží zároveň k udržování koncentrační rovnováhy iontů v lakovací lázni. Do tubulárních boxů je možné využít lepené či svařované membrány či membrány s bezešvým designem.

Tato práce se věnuje právě svařované anionvýměnné membráně pro kataforetický box. Mezi důležité parametry anionvýměnné membrány patří mechanická odolnost, rozměrové změny při botnání hlavně do délky a šířky (průměru svařované trubky), elektrochemické vlastnosti, ale také vyrobiteľnosť, dobrá svařitelnosť či tlaková odolnosť. Cieľom práce bolo optimalizovať armujúcu textilii anionvýměnné membrány, aby byly zaručeny požadované výše uvedené vlastnosti anionvýměnné membrány. Celkem bylo zvoleno 8 typů armujících textilií, které se lišily druhem vazby (plátňová či keprová) a počtem vláken v dostavě (31/x a 16/x). U připravených vzorků byly testovány elektrochemické či fyzikální vlastnosti a také svařitelnost a tlaková odolnost svařených anionvýměnných membrán.

Jako nejvýhodnější alternativa k anionvýměnným membránám s armující textilií s keprovou vazbou se jevila membrána s textilií s plátňovou vazbou a dostavou 31/31 či 31/28. Tyto membrány vykazovaly obdobné elektrochemické i fyzikální vlastnosti. U membrány s plátňovou vazbou textilie a dostavou 16/x byly naměřeny nižší odpory, ale botnání do délky bylo o 1,5 % vyšší než v případě membrány s keprovou vazbou textilie. Svařitelnost a tlaková odolnost u všech anionvýměnných membrán byla srovnatelná.

Klíčová slova: Armující textilie, heterogenní iontovýměnné membrány, kataforetické tubulární boxy.

Úvod

Elektroforézní lakování je jednou z metod elektroforézní depozice. Elektroforézní lakování se dělí na kataforézu a anaforézu. Kataforéza je metoda nanášení vodou ředitelných laků elektrochemickým způsobem, kdy je lakovaný předmět zapojen jako katoda ve stejnosměrném poli elektrolytu a jsou na něm vylučovány kationty laku. Jako protielektroda je zapojen tzv. elektroforézní box s iontovýměnnou membránou, který kromě funkce anody slouží zároveň k udržování koncentrační rovnováhy iontů v lakovací lázni. U anaforézy je princip opačný, tedy vylučování laku dochází na anodě.

Mezi výhody elektroforézního lakování patří: vysoká korozní odolnost povlaku, homogenní tloušťka povlaku po celém povrchu, vysoká přilnavost a mechanická odolnost, možnost vrstvení, minimální zatěžování životního prostředí díky nízkému obsahu rozpouštědel, emisí a pevných odpadů, vysoká účinnost procesu se snadnou kontrolovatelností a automatizací. Technologie má také nevýhody a tou největší je vysoká počáteční investice do zařízení, filtrů a podpůrného zařízení. A jednotlivé odstíny barvy nemohou být často měněny¹⁻³.

Největší uplatnění nachází kataforéza v automobilovém průmyslu (karosérie, odnímatelné díly), pro elektroniku (domácí spotřebiče, elektrické přístroje), průmyslu či stavebnictví jak pro předúpravu (základování), tak pro finální jednvrstevné lakování^{2,4}.

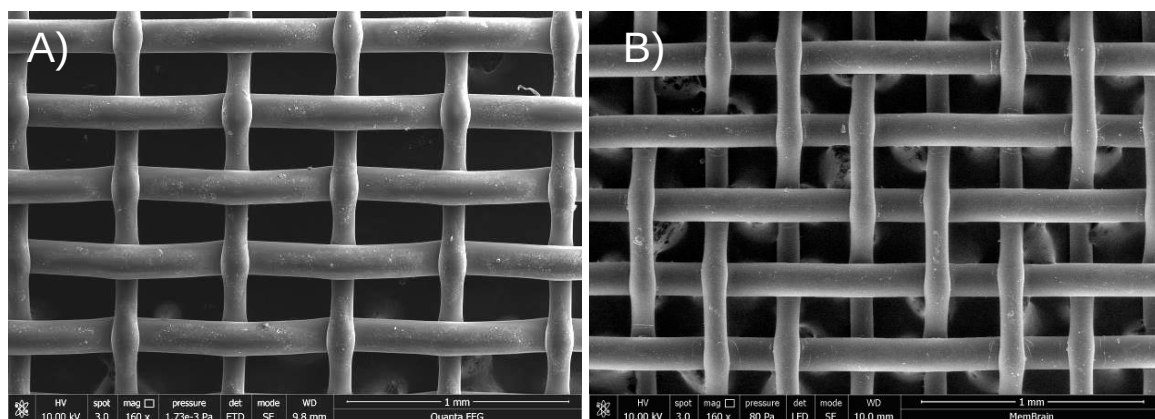
Při kataforéze se používají kationické ve vodě rozpustné nátěrové hmoty na bázi epoxidů, popř. akrylátů s velmi nízkým obsahem organických rozpouštědel (okolo 2 %) obsahující částice laku ve formě polymerních kationtů. Vložením stejnosměrného napětí mezi předmět a protielektrodu se vytvoří elektrické pole, polykationty putují ke katodě (předmětu), kde reakcí s hydroxylovými ionty, vznikajícími rozkladem vody, ztrácejí rozpustnost a vylučují se na povrchu předmětu. Při vylučování laku se uvolňují organické kyseliny, které je kvůli udržování hodnoty pH a koncentrační rovnováhy nutno z lázně odstraňovat². K tomuto účelu slouží kataforezní boxy s anionvýměnnou membránou.

V současné době se používají dva typy elektroforézních boxů; ploché a tubulární. Tubulární boxy, jsou na rozdíl od plochých boxů, menší, snadno vyměnitelné a nedochází ke zhoršení kvality lakování v případě výpadku jednoho boxu, tím snižují potřebné odstávky procesu. Navíc zajišťují rovnoměrnější průtok kapaliny.

Do tubulárních boxů je možné využít lepené či svařované membrány či membrány s bezešvým designem⁵. Tato práce se věnuje právě svařované membráně pro kataforetický box. Mezi důležité parametry anionvýměnné svařované membrány (AM) patří mechanická odolnost, rozměrové změny při botnání hlavně do délky a šířky (průměru svařované trubky), elektrochemické vlastnosti, ale také vyrobiteľnosť a dobrá svařitelnosť. Cieľom práce bolo optimalizovať armujúcu textíliu AM, aby boli zaručené výše uvedené požadované vlastnosti AM. Celkom bolo zvoleno 8 typů armujících textilií, které se lišily druhem vazby (plátňová či keprová) a počtem vláken v dostavě (31/x a 16/x). U připravených vzorků AM byly testovány elektrochemické či fyzikální vlastnosti a také svařitelnost a tlaková odolnost svařených AM.

Experimentální část

V rámci optimalizace armující textilie do svařovaných AM pro kataforézu bylo vyzkoušeno celkem 7 typů textilií s plátňovou vazbou (počet vláken v osnově/ útku): Ulester 31/31, 31/28, 31/25, 31/20, 16/11, 16/15 a 16/27 v porovnání se stávající textilií Ulester 31HDA s keprovou vazbou. Všechny textilie byly natkány ve firmě Silk & Progress (ČR). Rozdíly ve vazbách (plátňová a keprová) jsou viditelné na SEM snímcích (obrázek 1).



Obrázek 1: Snímky ze SEM pro tkaninu A) Ulester 31/20 a B) Ulester 31HDA

V tabulce 1 jsou porovnané vlastnosti tkaniny Ulester 31/x, 16/x s plátňovou vazbou a tkaniny Ulester 31HDA s keprovou vazbou, data byla naměřena v laboratořích MemBrain (následující kapitola). Všechny tkaniny jsou polyesterové. Tloušťky se pohybují nad hodnotou 200 μm . Nejsilnější je tkanina Ulester 31HDA i přesto, že je tkaná z vláken o stejném průměru jako tkaniny Ulester 31/x. Volná plocha u vzorků se pouze lehce zvyšuje s ubývajícím počtem vláken v útku. Vysoké hodnoty jsou u vzorků Ulester 16/11 a 16/15, kdy je volná plocha přes 70 %. To je z důvodů nižšího počtu vláken v osnově i v útku při zachování průměrů použitých vláken.

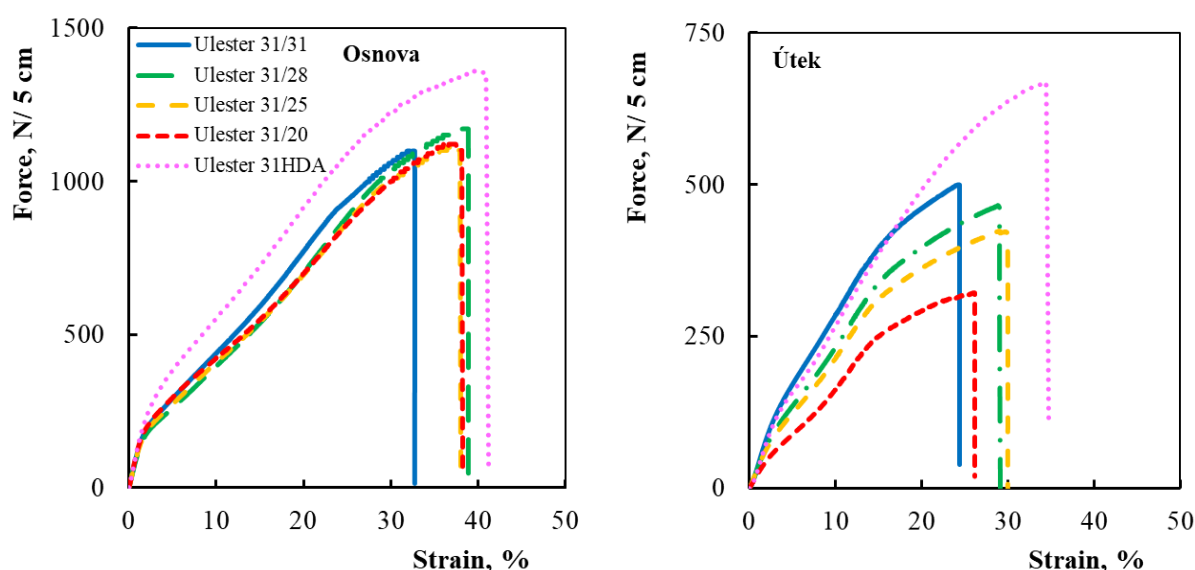
Tabulka 1: Porovnání parametrů tkaniny Ulester 31/x a 16/x s Ulester 31HDA

Název textilie	Materiál	Tloušťka (μm)	Dostava osnova (1/cm)	Dostava útek (1/cm)	Očko osnova (μm)	Očko útek (μm)	Volná plocha (%)	Průměr vlákna ^{1,2} (μm)
Ulester 16/11	PES	260	16,0	11,0	536	764	70,1	104/149
Ulester 16/15	PES	190	16,0	15,0	527	547	70,0	107/103
Ulester 16/27	PES	218	16,0	27,0	532	262	60,6	100/102
Ulester 31/20	PES	220	29,2	20,4	191	390	44,5	151/99
Ulester 31/25	PES	212	28,7	25,6	199	291	42,6	149/100
Ulester 31/28	PES	211	29,2	28,8	195	245	40,0	149/102
Ulester 31/31	PES	211	28,9	31,6	192	217	38,8	148/99
Ulester 31HDA	PES	265	30,0	31,0	181	225	36,8	154/105

¹průměr vlákna ve směru osnovy/ útku

²naměřeno s přesností max. $\pm 3 \mu\text{m}$

Výrazněji se mechanické vlastnosti (obrázek 2) pro Ulester 31/x liší pouze ve směru útku, kdy Ulester 31HDA má vyšší pevnost. Tkaniny řady Ulester 16/x mají kvůli nižšímu počtu vláken v osnově i útku nižší pevnosti. Prodloužení je srovnatelné. Jaké hodnoty jsou ještě přijatelné pro použití ve svařovaných membránách, je otázka. I kvůli dalším vlastnostem by měla být preferována řada tkanin Ulester 31/x.



Obrázek 2: Tahové křivky pro Ulester 31/x v porovnání s tkaninou Ulester 31HDA

Morfologie, charakterizace textilií

Textilie byly charakterizovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu SEM FEI Quanta 250 FEG. Před charakterizací byly textilie pokoveny 10 nm silnou vrstvou chromu. Snímky byly pořízeny při urychlovacím napětí 10 kV, spot 3, při vysokém vakuu (10^{-3} Pa) pomocí ETD (Everhart Thornley detektor) či v nízkém vakuu (80 Pa) pomocí LFD (large field detektor), oba detekují sekundární elektrony. Ze snímků se pomocí analýzy určily průměry vláken, velikosti oček v osnově a útku, počty vláken v dostavě a volná plocha.

Mechanické vlastnosti byly měřeny dle normy ČSN EN ISO 13934-1 v podélném i příčném směru. Velikost vzorku byla 5 x 30 cm, vzorky byly na požadovaný rozměr vypárány. Upínací délka byla 20 cm

a rychlost posuvu příčnicku 100 mm/min. Bylo stanoveno maximální prodloužení do přetržení (strain, %) a maximální síla do přetržení (force, N/5 cm).

Příprava membrán

Z textilií byly nejprve připraveny vzorky AM o menších rozměrech na hydraulickém lise (135 °C, 10/10 minut, 25 atm, chlazení na 60 °C) pro testování základních vlastností. Do připravené membránové směsi (polymerní pojivo z polyethylenu a anionvýměnná pryskyřice) se nalisovaly 2 armujících textilií⁶. V dalším kroku byly připraveny vzorky pro testy svařování stejným postupem. Všechny vzorky AM byly charakterizovány a porovnány s AM Ulester 31HDA.

Větší vzorky AM byly formátovány a svařovány do tubulární podoby na výrobě Mega a.s pomocí svařovacího zařízení. Podmínky svařování byly 165 °C, svařovací tlak 2 bary po dobu 50 sekund. Následně se svařovací lišta posune na další místo a svařované místo je chlazeno po dobu 50 sekund při tlaku 4 bary. Vizuální kontrola sváru probíhá v průběhu svařování a bezprostředně po něm.

Charakterizace membrán

U AM byly charakterizovány fyzikální vlastnosti (tloušťka suché a zbotnalé membrány tl_s a tl_z , mm, botnání do délky Δd , do šířky $\Delta š$, do tloušťky Δtl , relativní obsah vody Δm , %), plošný a specifický odpor (R_A , $\Omega \cdot cm^2$ a R_S , $\Omega \cdot cm$), permselektivita (P , %). Jednotlivé metodiky jsou podrobně uvedeny v literatuře⁶⁻¹⁰.

Pro testování svařených membrán tlakem se na obě strany nasadí zkušební hlavice, přívod a výstup vody. Membránou se nechá po dobu 10 minut protékat voda a následně je natlakována na přetlak 0,4 bary. Průběžně je sledováno, zda nedochází k rosení či vytváření kapiček podél sváru. Případné netěsnosti jsou zaznamenávány. Po odpojení se membrány nechají botnat po dobu minimálně 48 hodin a zkouška tlakem je provedena znovu. Membrána je natlakována vodou na 0,4 bary po dobu 5 minut, následně je krátkodobě tlak zvýšen na 1 – 1,5 barů. Pro účely vybrání vhodné textilie do svařenců byly po provedených tlakových testech svařence roztrženy pro kontrolu sváru.

Výsledky a diskuse

Naměřené vlastnosti membrán jsou uvedeny v tabulce 2. Rozhodující jsou parametry botnání do délky, šířky a v další řadě také odpory či permselektivita. Botnání je důležité pro následnou aplikaci do tubulárních boxů, kdy jsou na AM zasucha nalepeny hlavice s přívody a AM je uložena do boxu. Po zbotnání by v případě velkých změn do délky došlo k prodloužení celého svařence, vylézání AM ven z boxů, jejímu vysychání či případné degradaci. V případě velkého botnání do šířky by mohlo dojít z uvolnění hlavic s přívody či jejich vysunutí z boxů úplně. AM Ulester 31/x mají shodné hodnoty botnání do délky, pohybuje se okolo 0,5 %. Botnání je srovnatelné s AM Ulester 31HDA. V případě botnání do šířky korespondují s AM Ulester 31HDA vzorky AM Ulester 16/x. U AM Ulester 31/x je vidět závislost mezi počtem vláken v útku a botnáním do šířky, kdy s větším počtem vláken klesají botnací změny.

Elektrochemické vlastnosti ovlivňují ekonomickou stránku celého procesu, proto jsou preferovány nižší odpory, ale nejsou pro celý proces podmínkou. Nižší hodnoty odporů vykazují AM s dostavou 16/x a jsou dány vyšší volnou plochou použitých armujících textilií, viz tabulka 1. AM Ulester 31/x mají hodnoty srovnatelné s AM Ulester 31HDA. Hodnoty permselektivity si odpovídají.

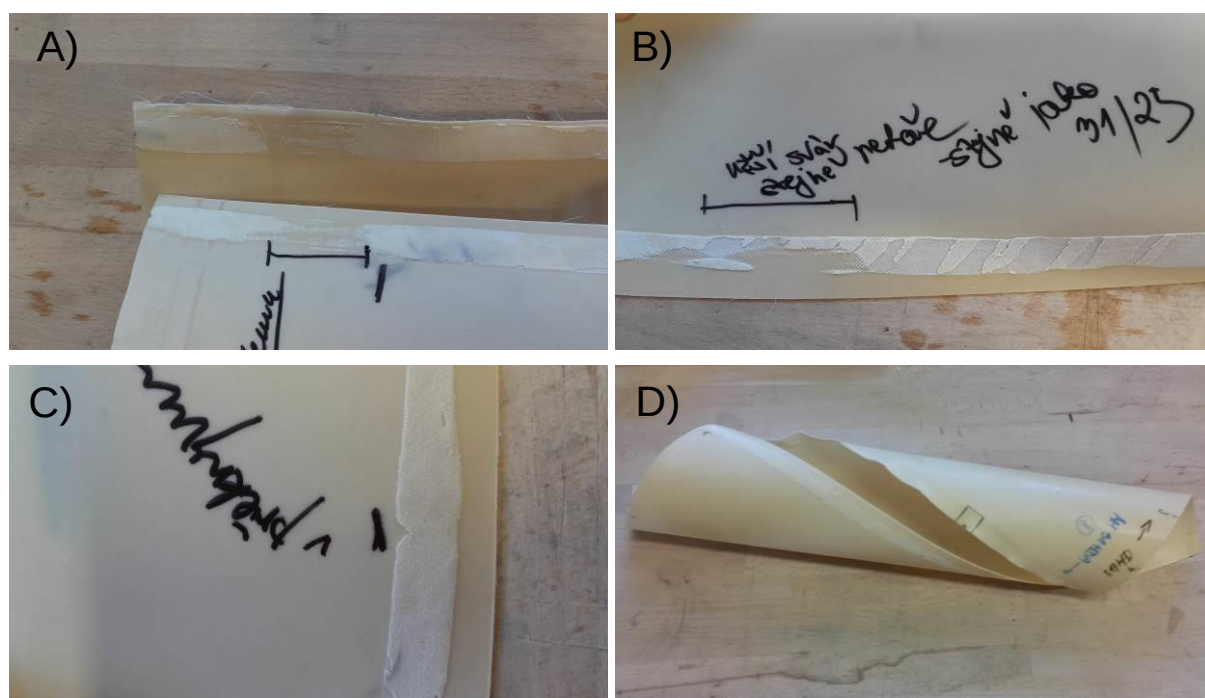
Tabulka 2: Fyzikální vlastnosti a ECHVL pro laboratorní vzorky AM Ulester

Vzorky	tl _s (mm)	tl _z (mm)	Δtl (%)	Δd (%)	Δš (%)	Δm (%)	R _A (Ω.cm ²)	R _S (Ω.cm)	T _{stat} (-)	P (%)
AM Ulester 16/11	0,522	0,716	37,1	2,00	2,00	43,4	5,58	79,7	0,973	94,52
AM Ulester 16/15	0,496	0,686	38,4	2,01	2,01	44,1	5,35	76,4	0,969	93,87
AM Ulester 16/27	0,528	0,731	38,4	1,51	1,51	43,4	5,06	70,0	0,970	94,06
AM Ulester 31/20	0,576	0,811	40,9	0,45	3,18	38,7	7,63	91,5	0,969	93,78
AM Ulester 31/25	0,593	0,832	40,3	0,44	2,43	41,0	6,88	84,3	0,973	94,58
AM Ulester 31/28	0,614	0,856	39,2	0,45	2,60	40,4	7,17	86,8	0,972	94,30
AM Ulester 31/31	0,635	0,887	39,7	0,52	2,01	40,3	7,43	86,8	0,992	93,61
AM Ulester 31HDA	0,600	0,809	34,9	0,50	2,02	37,7	7,84	96,2	0,977	95,41

Dále byla testována svařitelnost AM. Všechny AM bylo možné svařit bez viditelných problémů, kvalita sváru byla testována roztržením až po finálních tlakových zkouškách.

Následně bylo přistoupeno k tlakovým testům. Ihned po sváření při tlakových testech neprosakovala žádná ze svařených AM. V tlakovém testu na plně zbotnalých AM prosakovaly 2 membrány při vyšších tlacích (1,5 baru), které se testují na krátkodobé zatížení. Byly to AM Ulester 16/15 a AM Ulester 31/31, která prosakovala podél vrásek z textilie. U všech AM Ulester 16/x došlo k většímu zbotnání membrán do průměru, tj. do šířky, a při následných tlakových testech na zbotnalých AM byl problém s utěsněním testovacích hlavice a natlakováním svařenců na požadovaný tlak.

Při zkoušce trhání AM ve sváru byly zjištěny nedokonalosti v kvalitě svařování, ať už se jednalo o úzký svár, nedokonale svařené body či celé oblasti, viz obrázek 3. Ani v těchto oblastech ale nebyl problém s prosakováním vody. Sváry byly většinou pevné, pravděpodobně je to dáno složením IM, které jsou tvořeny metalocenovým polyethylenem, který je pro tyto aplikace vhodný svou houževnatostí. Kroucení zbotnalých AM, obrázek 3D, je dáno zešikmením osnova vůči útku u použité armující textilie.



Obrázek 3: Snímky roztržených svařenců: A) nesvařené místo AM 31/20; B) úzký svár u AM 31HDA; C) nesvařený bod u AM 31/28 a D) zkroucený roztržený svařenec AM 31HDA

Závěry

Bylo testováno celkem 7 nových typů armujících textilií Ulester PES, které by mohly být alternativou k dnes používané textilii Ulester 31HDA. Byly provedeny testy samotných armujících textilií, dále laboratorních vzorků AM a také svařování AM s tlakovými testy.

Výsledky by bylo možné shrnout do těchto bodů:

- AM Ulester 31/x mají obdobné botnění do délky jako AM Ulester 31HDA.
- Do šířky botnají AM Ulester 16/x obdobně a pro AM Ulester 31/x je botnění závislé na počtu vláken armujících textilií v útku.
- Odporů jednotlivých AM jsou srovnatelné, u AM Ulester 16/x je znatelné zvýšení volné plochy textilií poklesem odporů AM.
- Při tlakovém testu ihned po sváření neprosakovala žádná AM. Po plném zbotnění AM nevyhovovaly 3 membrány při krátkodobém působení vyššího tlaku.
- Při trhání membrán ve sváru byly zjištěny nedokonalosti v kvalitě svařování, ať už se jednalo o úzký svár, nedokonale svařené body či celé oblasti, většinou se periodicky opakovaly.
- U AM Ulester 16/x došlo k většímu zbotnění membrán do průměru a při následných tlakových testech byl problém s utěsněním testovacích hlavic a natlakováním svařenců na požadovaný tlak.
- Po přihlédnutí ke všem výsledkům testování, se jako alternativa k AM Ulester 31HDA s keprovou vazbou jevila AM Ulester 31/31 či 31/28 s plátnovou vazbou.

Poděkování

Tato práce vznikla v rámci projektu LO1418 „Progresivní rozvoj Membránového inovačního centra“ podporovaného programem NPU I Ministerstva školství a tělovýchovy České republiky a s využitím infrastruktury Membránového inovačního centra

Literatura

1. Černín A.: Povrchové úpravy 4, (2005).
2. Holoubek V.: Povrchové úpravy 4, (2005).
3. HartfordFinishing: citováno z <http://www.hartfordfinishing.com/e-coating>, 02/2017.
4. Brewer G.E.F.: J. Appl. Electrochem. 13(3), 269 (1983).
5. Křivčík J., Hadrava J.: Tubulární membrány pro elektroforetické lakování. 41. konference *Projektování a provoz povrchových úprav*, 11. – 12. 3. 2015, Praha.
6. Stránská E., Neděla D., Křivčík J., Weinertová K.: Vlastnosti kationvýměnné membrány v závislosti na počtu vláken dostavy armujících textilií. *CHISA 2015*, 9. – 12. listopadu, Seč.
7. Cui W., Kerres J., Eigenberger G.: Sep. Purif. Technol. 14, 145 (1998).
8. Gohil G.S., Shahi V.K., Rangarajan R.: J. Membr. Sci. 240, 211 (2004).
9. Sata T.: *Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2004.
10. Stránská E.: Desal. Wat. Treat. 56(1-2), 3220 (2015).

Optimization of reinforcing fabric for anion exchange membrane into cataphoretic tubular boxes

Eliška STRÁNSKÁ, Kristýna WEINERTOVÁ, David NEDĚLA, Jan KŘIVČÍK

MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Straz pod Ralskem, Czech Republic
e-mail: Eliska.Stranska@membrain.cz

Summary

Electrophoresis coating is one of the methods of electrophoresis deposition. Cataphoresis is the method of applying water-soluble lacquers in an electrochemical manner, where the coated object is connected as a cathode in the DC electrolyte field and the cation of the paint is excreted thereon. The so-called electrophoresis box with an anion-exchange membrane is connected as a counter-electrode, which in addition to the anode function serves to maintain the concentration equilibrium of the ions in the varnishing bath. It is possible to use glued or welded diaphragm or membrane with seamless design in tubular boxes.

This paper deals with the welded anion exchange membrane for the cataphoretic box. Important parameters of the anion exchange membrane include mechanical resistance, dimensional changes during the swelling mainly to length and width (diameter of the welded tubular membrane), electrochemical properties, but also manufacturing, good weldability or pressure resistance. The aim of this work was to optimize the reinforcing fabric of the anion exchange membrane to guarantee the desired properties of the anion exchange membrane. Altogether, 8 types of reinforcing fabrics were selected, differing in the type of threads interlacing (plain or twill) and the number of threads in the warp and weft direction (31/x and 16/x). The electrochemical or physical properties, as well as the weldability and pressure resistance of welded membrane, were tested on the samples.

As the most advantageous alternative to the anion exchange membrane with the reinforcing fabric – twill interlacing, the membrane appeared with plain interlacing and warp/ weft – 31/31 or 31/28. These membranes exhibited similar electrochemical and physical properties. For the membrane with plain interlacing 16/x threads, lower resistances were measured, but the swelling to length was 1.5 % higher than for the membrane with the twill reinforcing fabric. The weldability and pressure resistance of all anion exchange membranes were comparable.

Keywords: Reinforcing fabric, heterogeneous ion exchange membrane, cataphoretic tubular boxes.

Kationvýměnné heterogenní membrány a vliv armování PES textilií na jejich separační a elektrochemické vlastnosti

Jiří ŠKORŇOK¹, Jana MACHOTOVÁ¹, Eliška STRÁNSKÁ²

¹ÚChTML, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,
Studentská 573, 532 10 Pardubice
e-mail: J.Skornok@gmail.com; Jana.Machotova@upce.cz

²MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem,
e-mail: Eliska.Stranska@membrain.cz

Souhrn

V současné době je většina komerčně dostupných iontovýměnných membrán připravována z iontovýměnné pryskyřice a polymerního pojiva. Cílem této práce je najít alternativní polymerní pojivo na bázi emulzních kopolymerů. Toto pojivo je výhodné především díky technologii přípravy membrán, a to proto, že polymerní pojivo není potřeba tavit, ale je možno pracovat za laboratorní teploty. Iontovýměnná pryskyřice se rozdisperguje v latexu s emulzními kopolymery do homogenního složení a poté je směs nanesena na silikonovou podložku tahem štěrbínovým pravítkem. Směs je poté ponechána zasychat po dobu 48 hodin při laboratorní teplotě. Po vysušení je možno testovat iontovýměnné, separační a fyzikálně-mechanické vlastnosti připravených membrán. Hlavními sledovanými parametry byly rozměrová stálost ve vodě, absorpce vody, iontovýměnná kapacita, permselektivita a specifický a plošný odpor membrán.

Protože by mechanické a separační vlastnosti připravených membrán nemohly konkurovat komerčně dostupným membránám Ralex, především kvůli nízké permselektivitě, byly následně armovány, za teploty 130 – 140 °C, PES mikrovláknennou textilií. Následně byly testovány elektrochemické vlastnosti membrán – iontovýměnná kapacita, plošný a specifický odpor a separační vlastnosti – permselektivita. Tímto postupem byl vytvořen neporézní povrch membrán, což vedlo ke zlepšení separačních vlastností, přičemž také došlo ke zlepšení mechanických vlastností vzorků membrán.

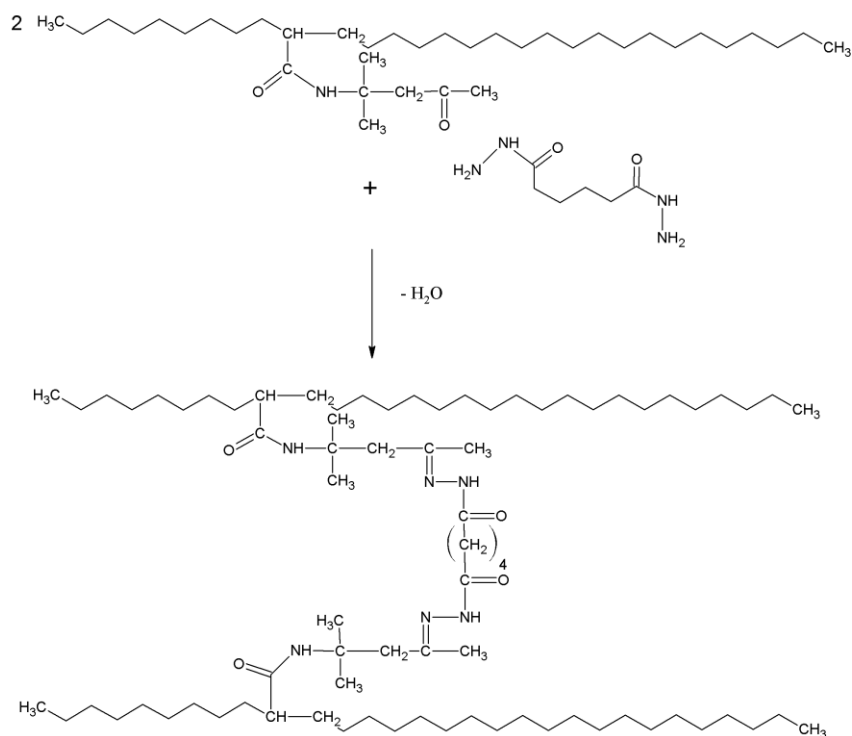
Klíčová slova: Armující textilie, heterogenní iontovýměnné membrány, emulzní kopolymery.

Úvod

Naprostou většinu komerčně dostupných iontovýměnných membrán lze rozdělit podle jejich struktury či způsobu přípravy na homogenní a heterogenní. Homogenní iontovýměnné membrány jsou tvořeny polymerem, na který je přímo navázána iontovýměnná skupina. V případě heterogenních iontovýměnných membrán je membrána tvořena minimálně dvěma fázemi, a to iontovýměnnou pryskyřicí a inertním polymerním pojivem. Polymerní pojivo by mělo zajišťovat pevnost a flexibilitu. Iontovýměnná pryskyřice nemusí vykazovat dobré mechanické vlastnosti, ale je důležité, aby její iontovýměnné vlastnosti byly co nejlepší. Heterogenní iontovýměnné membrány mají ve srovnání s homogenními horší elektrochemické vlastnosti, ale jejich mechanické vlastnosti jsou lepší a příprava jednodušší. V přípravě heterogenních iontovýměnných membrán se skrývají i určitá úskalí. Aby byla zajištěna elektrická vodivost, musí se jednotlivé částice iontovýměnné pryskyřice vzájemně dotýkat. Ve výsledku je tedy nutné, aby iontovýměnná pryskyřice zaujímala určitý minimální podíl, s čímž je spojena křehkost membrány. Dalším z problémů vyskytujících se u heterogenních iontovýměnných membrán je změna objemu iontovýměnné pryskyřice při ponoření do vody, který se může zvětšovat, či zmenšovat, což může zapříčinit odkrytí iontovýměnných center a zvýšit vodivost materiálu, nebo naopak snížit výkonnost dané membrány.¹

Nejběžnější kationvýměnnou skupinou u iontovýměnných pryskyřic je sulfonová ($-\text{SO}_3\text{H}$), karboxylová ($-\text{COOH}$), fosforitá ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) a fenolické hydroxylové skupiny. Tyto skupiny jsou pro anionty nereaktivní a pro kationty propustné. Typickými aniontovými skupinami jsou amoniový kationt ($-\text{NR}_3^+$, kdy $\text{R} = \text{H}$ nebo organický zbytek) nebo fosfoniový kationt ($-\text{PR}_3^+$, kdy $\text{R} = \text{alkyl}$ nebo aryl), které jsou naopak nereaktivní pro kationty. Jako polymerní pojivo se ve většině aplikací používá chemicky inertní materiál jako polyethylen (PE), polypropylen (PP), polytetrafluorethylen (PTFE), polyamid (PA) aj.²

Heterogenní iontovýměnné membrány jsou nejběžněji připravovány mechanickým smísením prášku iontovýměnné pryskyřice v polymerním pojivu a dále zpracovávány na dané tvary a rozměry. Jeden z možných způsobů přípravy heterogenních iontovýměnných membrán je dispergace iontovýměnné pryskyřice ve formě prášku v částečně zesíťném pojivu a vytvoření filmu z této směsi, nebo se iontovýměnný prášek disperguje v roztoku obsahujícím polymerní pojivo a rozpouštědlo, vytvoří se film a rozpouštědlo se nechá odpařit. Právě v těchto případech může být latex použit jako polymerní pojivo. Příprava těchto membrán je jednoduchá, rychlá a nevyžaduje náročné techniky a postupy. Latex může být použit na přípravu membrán rozličných tvarů. Použití latexů většinou zajišťuje dobré mechanické vlastnosti připravených membrán.³ Navíc jsou heterogenní iontovýměnné membrány připravovány za pokojové teploty, a proto nedochází k degradaci iontovýměnné složky vlivem zvýšené teploty. Latexy založené na bázi diacetonakrylamidu a dihydrazidu kyseliny adipové jsou schopny síťovat za pokojové teploty a nepotřebují pro reakci další síťovací činidlo. Reakce je urychlována odparem vody a amoniaku, čímž klesá pH. Průběh reakce je zobrazen na obrázku 1.⁴



Obrázek 1: Schéma znázorňující síťovací reakci karbonylové skupiny s dihydrazidem kyseliny adipové

Experimentální část

Materiály

Všechny chemikálie použité k experimentu byly ve stupni kvality určené pro analýzu (p.a.). Jejich vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1. Jako emulgátor byl použit Disponil FES 993 IS (BASF, Česká republika). Jedná se o sodnou sůl alkylpolyethylenglykolether sulfátu. Iniciátorem byl peroxodisíran amonný $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (LachNer, Česká republika). Kationvýměnnou pryskyřicí byla 001x7 Na styrenová

série silně kyselé gelové kationvýměnné pryskyřice (Jiangsu Suqing Water Treatment Engineering Group Co., Čína) o hmotnostní iontovýměnné kapacitě 4,5 mekv/g. Medián velikosti částic byl 13,4 µm.

Tabulka 1: Vlastnosti monomerů

Monomer	Zkratka	M [g/mol]	T_v [°C]	Výrobce
Methylmethakrylát	MMA	100	100	Sigma Aldrich, s. r. o.
Butylakrylát	BA	128	147	Sigma Aldrich, s. r. o.
Kyselina methakrylová	KMA	86	160	Sigma Aldrich, s. r. o.
Diacetonakrylamid	DAAM	169	326	Sigma Aldrich, s. r. o.
Trifluoroethylmethakrylát	TFEMA	168	59	Sigma Aldrich, s. r. o.
Hexaallylamino-cyklo-trifosfazen	HACTF	471	–	ÚChTML UPa
Dihydrazid kyseliny adipové	ADH	174	–	Sigma Aldrich, s. r. o.

Syntéza emulzních kopolymerů

Technikou emulzní polymerace byla připravena řada latexů L 1–12. Vzniklý emulzní kopolymer byl za neustálého míchání ochlazen na 25 °C, zfiltrován a zalkalizován na pH 8,4 – 8,5 pomocí roztoku NH_3 . Následně byl přidán 10 % roztok ADH. Složení polymeračního systému je uvedeno v tabulkách 2 a 3.

Tabulka 2: Složení monomerní násady Core a Shell pro přípravu latexů L 1–12

Monomer	L 1–8		L 9–12	
	Core (g)	Shell (g)	Core (g)	Shell (g)
MMA	12,5 – 26	9,75 – 23,75	20,5 – 24	21,5
BA	21,5 – 35	21 – 35	0 – 25	0
KMA	2,5	2,5	1	2
HACTF	0 – 0,25	0 – 0,25	0 – 0,25	0 – 0,25
DAAM	0	0 – 2,5	0	2,5
TFEMA	0	0	0 – 28,25	23,75

Tabulka 3: Obecné složení polymeračního systému

Násada do reaktoru	Hmotnost (g)
H_2O (L 1–8/L 9–12)	30/40
Disponil FES 993 IS	0,25
Roztok 0,2 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ v 7,5 ml H_2O	7,7
Emulze monomerů Core	
H_2O (L 1–8/L 9–12)	30/65
Disponil FES 993 IS	3,7
Monomery	50
Roztok 0,2 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ v 7,5 ml H_2O	7,7
Emulze monomerů Shell	
H_2O (L 1–8/L 9–12)	30/65
Disponil FES 993 IS	3,7
Monomery	50
Roztok 0,2 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ v 7,5 ml H_2O	7,7

Příprava heterogenních iontovýměnných membrán

Byly připraveny iontovýměnné membrány obsahující 50 hm. % kationvýměnné pryskyřice a 50 hm. % polymerní matrice na bázi emulzních kopolymerů L 1–12. Poté bylo přidáno 1 hm. % xylenu a destilovaná voda. Směs byla dispergována do homogenní konzistence. Následně se směs nanášela na silikonovou podložku tažením nanášecího pravítka s výškou štěrbiny 750 μm . Membránový film byl ponechán vysychat při laboratorní teplotě po dobu 48 hodin. Hotová membrána byla sejmuta a byly u ní stanoveny jednotlivé separační a fyzikálně-mechanické vlastnosti. Stanovované veličiny byly: obsah sušiny (S), zdánlivá viskozita dle Brookfielda, teplota skelného přechodu (T_g), absorpce vody (W), iontovýměnná kapacita (IEC), permselektivita (P), plošný odpor (R_A) a specifický odpor (R_S). Protože mechanické a separační vlastnosti připravených membrán nedosahovaly parametrů komerčně dostupných membrán Ralex, především z hlediska permselektivity, byly membrány následně armovány za teploty 130 – 140 °C PES mikrovlákennou textilií. Následně byly testovány elektrochemické vlastnosti membrán (IEC , R_S a R_A) a separační vlastnosti (P).

Výsledky a diskuse

Hodnocení latexů

Je zřejmé, že sušina připravených latexů L 1–8 je rozdílná od sušin latexů L 9–12 kvůli odlišnému množství vody předložené do reaktoru, emulze monomerů Core a emulze monomerů Shell. Viskozita připravených latexů je rozdílná, nejvyšší hodnota zdánlivé viskozity byla stanovena u vzorků L 5 a L 6. Teplota skelného přechodu je odlišná, a to podle jednotlivých složení emulzních kopolymerů. Hodnoty k porovnání jsou uvedeny v tabulce 4.

Tabulka 4: Charakteristické vlastnosti a teplota skelného přechodu (T_g) emulzních kopolymerů L 1–12

Latex	S [%]	Viskozita [mPa·s]	T_g [°C]
L 1	43,44	108,1	30,58
L 2	43,40	95,3	24,57
L 3	44,82	34,8	28,94
L 4	43,77	373,8	25,97
L 5	44,44	530,7	22,64
L 6	45,18	540,3	22,27
L 7	44,60	178,3	-2,87
L 8	43,84	44,7	41,94
L 9	30,87	5,54	22,02
L 10	32,92	4,87	20,27
L 11	33,34	5,52	16,78
L 12	32,56	4,11	16,96

Hodnocení iontovýměnných membrán

Vlastnosti iontovýměnných membrán jsou uvedeny v tabulkách 5 a 6. Absorpce vody u připravených membrán se pohybovala v rozmezí od 52 do 58 hm. %. Vzorek membrány L8 nebyl změřen, protože v destilované vodě popraskal. Iontovýměnné kapacity heterogenních membrán byly dostatečně vysoké. Nejvyšší iontovýměnná kapacita byla stanovena u membrány L 8, pro své špatné mechanické vlastnosti ve vodě je však pro praxi nepoužitelná. Druhá nejvyšší hodnota iontovýměnné kapacity byla stanovena u membrány L 2. Nejvyšších hodnot permselektivity bylo dosaženo u vzorků membrán L 3, L 4, a L 6. Tyto hodnoty permselektivity ale nejsou srovnatelné s komerčně dostupnými membránami, jejichž

permselektivita je zpravidla vyšší než 90 %. Nízké hodnoty byly pravděpodobně způsobeny pórovitostí membrán. Membrána L 8 nebyla změřena, protože ve vodě popraskala. Podle výsledků měření je zřejmé, že hodnoty plošných a specifických odporů iontovýměnných membrán jsou dostatečně nízké. Nejnížší hodnoty odporů byly stanoveny u vzorků membrán L 1–5. Vzorky membrán L 8 nebyly kvůli špatným mechanickým vlastnostem ve vodě změřeny.

Tabulka 5: Absorpce vody a teplota skelného přechodu (T_g) připravených membrán

Membrána	W [%]	T_g [°C]
L 1	52,6	31,84
L 2	54,2	29,26
L 3	52,2	33,23
L 4	53,1	35,54
L 5	52,6	27,39
L 6	55,7	11,79
L 7	58,0	8,05
L 8	–	39,78
L 9	53,2	16,20
L 10	51,8	17,54
L 11	53,4	13,32
L 12	55,2	19,89

Tabulka 6: Tabulka hodnot plošných a specifických odporů, permselektivity a iontovýměnné kapacity membrán

Membrána	R_A [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	R_S [$\Omega \cdot \text{cm}$]	P [%]	IEC [mekv/g]
L 1	1,14	33,4	62,5	2,86
L 2	1,34	35,8	64,2	2,98
L 3	1,58	36,1	67,3	2,83
L 4	1,50	38,2	67,3	2,83
L 5	2,08	36,8	55,1	2,67
L 6	1,27	51,3	70,5	2,88
L 7	2,20	63,5	50,5	2,84
L 8	–			3,10
L 9	2,82	56,4	62,6	2,60
L 10	2,72	36,2	64,7	2,80
L 11	2,85	73,4	57,0	2,55
L 12	2,51	53,5	59,2	2,62

Hodnocení armovaných iontovýměnných membrán

Charakteristické elektro-separační a iontovýměnné vlastnosti připravených armovaných heterogenních membrán jsou uvedeny v tabulce 7. Armování mikrovlákennou PES textilií mělo za následek zlepšení mechanických vlastností membrán. Lisováním za teploty 130 – 140 °C došlo ke změně z charakteristického porézního charakteru membránových materiálů. Měření ukázala, že armování má negativní důsledek na plošný a specifický odpor. Jejich hodnoty se zvýšily u každé

z testovaných membrán. Největšího zlepšení bylo dosaženo u permselektivity. Z předchozích hodnot v rozmezí 60 – 70 % u nearmovaných membrán se zvýšila permselektivita na 80 – 90 % u armovaných heterogenních iontovýměnných membrán. Tyto hodnoty se přibližují hodnotám komerčně dostupných heterogenních membrán Ralex.

Tabulka 7: Tabulka hodnot plošných a specifických odporů, permselektivity a iontovýměnné kapacity armovaných membrán a komerčně dostupné membrány Ralex

Membrána	R_A [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	R_S [$\Omega \cdot \text{cm}$]	P [%]	IEC [mekv/g]
L 1	14,28	196,4	87	2,21
L 2	64,06	807,2	85	2,03
L 3	15,99	186	78	2,54
L 4	620,68	5988,3	77	1,91
L 5	620,68	6529,5	73	1,34
L 6	230,99	1746,3	84	1,46
L 7	198,39	2142,5	75	2,18
L 8	57,09	705,3	89	2,18
L 9	18,39	413	84	1,85
L 10	7,97	98,3	88	2,58
L 11	22,15	194,4	74	2,37
L 12	21,25	204	87	2,88
Ralex	< 8	< 120	> 90	> 2,2

Závěry

Bylo zjištěno, že připravené iontovýměnné heterogenní membrány na bázi emulzních kopolymerů L 9 – 12 obsahující především TFEMA a L 6 a L 7 vykazují poměrně dobré hodnoty základních testovaných parametrů, jako je iontovýměnná kapacita, specifický a plošný odpor nebo permselektivita. Separačními vlastnostmi ale nejsou srovnatelné s komerčně dostupnými heterogenními iontovýměnnými membránami Ralex. Po armování mikrovlákenou PES textilií vykazovaly nejlepší výsledky heterogenní membrány L 1, L 3 a L 10, které se svými iontovýměnnými a separačními vlastnostmi blížily komerčně dostupným heterogenním iontovýměnným membránám. Ukázalo se tedy, že polymerní pojivo na bázi latexu vhodného polymerního složení může zastávat funkci plnohodnotného pojiva pro heterogenní iontovýměnné membrány.

Poděkování

Tato práce vznikla v rámci projektu LO1418 „Progresivní rozvoj Membránového inovačního centra“ podporovaného programem NPU I Ministerstva školství a tělovýchovy České republiky a s využitím infrastruktury Membránového inovačního centra

Literatura

1. Molau G.E.: J. Membr. Sci. 3, 5 (1981).
2. Vogel C., Meier-Haack J.: Desalination 342, 156 (2014).
3. Vyas P.V., Shah B.G., Trivedy G.S., Ray P., Adhikary S.K., Rangarajan R.: J. Membr. Sci. 187, 39 (2001).
4. Vyas P.V., Shah B.G., Trivedy G.S., Ray P., Adhikary S.K., Rangarajan R.: React. Funct Polym 44, 101 (2000).

Cation exchange membrane and influence of reinforcing fabric on their separation and electrochemical properties

Jiří ŠKORŇOK¹, Jana MACHOTOVÁ¹, Eliška STRÁNSKÁ²

¹ÚChTML, Faculty of chemical-technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic.

e-mails: J.Skornok@gmail.com; Jana.Machotova@upce.cz

²MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Straz pod Ralskem, Czech Republic.

e-mail: Eliska.Stranska@membrain.cz

Summary

At present, most commercially available ion exchange membranes are prepared from an ion exchange resin and a polymeric binder. The aim of this work is to find an alternative polymeric binder based on emulsion copolymers. This binder is particularly advantageous due to the membrane preparation technology because the polymer binder is not needed to melt but can be operated at room temperature. The ion exchange resin is dispersed in the latex emulsion copolymer into a homogeneous composition, and then the mixture is applied to the silicone pad by a slit ruler. The mixture is then allowed to dry for 48 hours at room temperature. After drying, the ion exchange, separation and physical-mechanical properties of the prepared membranes can be tested. The main monitored parameters were dimensional water stability, water absorption, ion-exchange capacity, permselectivity and specific and surface resistance of the membranes.

Since the mechanical and separation properties of the prepared membranes could not compete with commercially available Ralex membranes, mainly because of low permselectivity, the membranes were subsequently laminated the polyester reinforcing fabrics at 130 – 140 ° C. Subsequently, the electrochemical properties of membranes were tested - ion exchange capacity, surface and specific resistance and separation property - permselectivity. This process created a non-porous surface of the membranes, which improved the separation properties, also improved the mechanical properties of the membrane samples.

Keywords: Reinforcing fabric, heterogeneous ion exchange membrane, emulsion copolymers.

Úprava pH kyselé syrovátky pomocí elektrodialýzy s bipolárními membránami

Jiří EČER, Arthur MERKEL, Tomáš KOTALA

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

e-mail: jiri.ecer@membrain.cz, arthur.merkel@membrain.cz,

tomas.kotala@membrain.cz

Souhrn

Elektrodialýza s bipolárními membránami využívá skutečnosti, že uvnitř bipolární membrány dochází vlivem působení stejnosměrného elektrického pole k disociaci vody. Do komor sousedících s bipolární membránou se uvolňují H^+ a OH^- ionty. Uvedený proces je možné využít ke změně pH zpracovávaných roztoků bez přídavku chemikálií.

Cílem práce bylo ověření funkčnosti dvouokruhového modulu s bipolárními membránami pro úpravu pH kyselých syrovátek na laboratorním elektrodialyzačním zařízení P EDR-Z/10-0,8 (MemBrain s.r.o.). Jako surovina byla použita nanofiltrovaná kyselá syrovátka o sušině 18,2 % (7,92 % popela v sušině), dále tato syrovátka předem částečně odsolená pomocí elektrodialýzy na obsah popela v sušině 2,79 % a 1,20 %. Testování probíhalo na dvou typech modulů s různým složením membránových svazků. První typ obsahoval konfiguraci anionaktivní membrána – bipolární membrána – anionaktivní membrána a druhý typ bipolární membrána – anionaktivní membrána – bipolární membrána.

Testy prokázaly, že úprava pH kyselých syrovátek pomocí elektrodialýzy s bipolárními membránami je možná. Čím více je kyselá syrovátka předem odsolená, tím je proces úpravy pH rychlejší.

Klíčová slova: bipolární membrány, elektrodialýza, úprava pH, kyselá syrovátka.

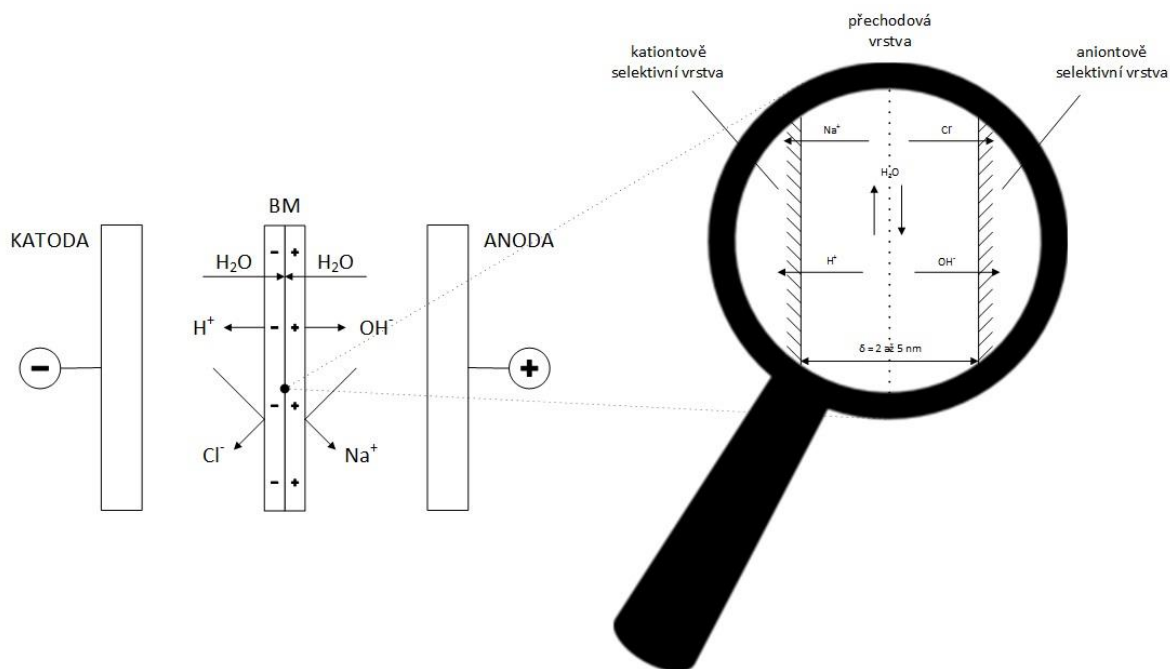
Úvod

Syrovátka je důležitou surovinou pro další zpracování v potravinářském nebo farmaceutickém průmyslu, protože obsahuje cenné složky, jako jsou bílkoviny, laktosa, vitaminy. Především je zpracovávána sladká syrovátka z výroby sýrů. V poslední době vzrůstá požadavek i na zpracování kyselé syrovátky, která je vedlejším produktem při výrobě tvarohu nebo kaseinu. Dalšímu použití kyselé syrovátky brání vyšší kyselost. Kyselá syrovátka se nejprve zahušťuje pomocí nanofiltrace¹ a pro další snížení obsahu solí se demineralizuje pomocí elektrodialýzy.

Elektrodialýza patří mezi elektromembránové procesy^{2, 3}, při kterých dochází k separaci kladně a záporně nabitých iontů ve stejnosměrném elektrickém poli pomocí iontově selektivních membrán. Kationtově selektivní membrána obsahuje sulfonovou skupinu $-SO_3^-$, aniontově selektivní membrána kvartérní amoniovou skupinu $-NH_2R^+$ ⁴.

Při elektrodialýze se do určité míry snižuje i kyselost syrovátky. Přesto je potřeba před dalším použitím upravit kyselost syrovátky přídavkem zásaditých chemikálií na pH > 6,0. V potravinářském průmyslu se může k úpravě pH produktu bez přídavku chemikálií⁵ s výhodou použít elektrodialýza s bipolárními membránami.

Bipolární membrána vznikne spojením kationtově a aniontově selektivní membrány. Každá vrstva bipolární membrány obsahuje jen jeden typ fixovaných funkčních skupin. Přechodová vrstva mezi oběma částmi bipolární membrány je velmi úzká (2 až 5 nm). V přechodové vrstvě bipolární membrány dochází vlivem působení stejnosměrného elektrického proudu k disociaci vody. Bipolární membrána tak slouží jako zdroj iontů H^+ a OH^- , které se uvolňují do komor sousedících s bipolární membránou (viz obrázek 1)⁶.



Obrázek 1: Schématické znázornění disociace vody v bipolární membráně

Cílem této práce bylo ověření funkčnosti dvouokruhového modulu s bipolárními membránami pro neutralizaci kyselé syrovátky na laboratorním elektrodialyzačním zařízení P EDR-Z/10-0,8 (výrobce MemBrain s.r.o).

Experimentální část

Suroviny

Byla použita kyselé syrovátka zahuštěná nanofiltrací (Feed 1), dále byla tato syrovátka demineralizována na stupeň odsolení odpovídající produktu D70 (Feed 2) a D90 (Feed 3). Základní parametry surovin jsou uvedeny v tabulce 1 a chemické složení v tabulkách 2 a 3.

Tabulka 1: Základní parametry surovin

Surovina	$K_{25^{\circ}\text{C}}$ [mS cm ⁻¹]	pH [-]	TS [g kg ⁻¹]	Ash [g kg ⁻¹]	Ash [% ODB]	TA [°SH]	RS [%]	ρ [kg m ⁻³]
Feed 1	8,31	4,49	181,7	14,40	7,92	81,1	19,9	1081,6
Feed 2	2,70	4,52	163,8	4,57	2,79	34,5	18,0	1069,2
Feed 3	1,13	5,03	162,2	1,95	1,20	12,4	17,8	1066,0

Tabulka 2: Chemické složení surovin – kationty (a další složky)

Surovina	Na^+ [mg l ⁻¹]	K^+ [mg l ⁻¹]	Mg^{2+} [mg l ⁻¹]	Ca^{2+} [mg l ⁻¹]	$\text{P}_{\text{celk.}}$ [mg l ⁻¹]	S [mg l ⁻¹]	Laktosa [g kg ⁻¹]
Feed 1	521	1850	394	4130	2320	303	139,0
Feed 2	67,4	61,9	223	1480	883	189	142,3
Feed 3	5,43	7,22	101	542	406	182	144,8

Tabulka 3: Chemické složení surovin – anionty

Surovina	Cl ⁻ [mg l ⁻¹]	SO ₄ ²⁻ [mg l ⁻¹]	PO ₄ ³⁻ [mg l ⁻¹]	NO ₃ ⁻ [mg l ⁻¹]	NO ₂ ⁻ [mg l ⁻¹]	Kyselina mléčná [mg l ⁻¹]	Kyselina citronová [mg l ⁻¹]
Feed 1	1070	323	4120	11,9	1,11	16807	1499
Feed 2	24,6	65,7	1670	10,5	1,63	12954	<50,0
Feed 3	9,84	46,2	260	25,3	1,96	2619	<50,0

Analytické metody

Během testů byla měřena:

- Vodivost, pH pomocí víceparametrového laboratorního přístroje WTW Multi 3420
- Kyselost titrací 0,25M-NaOH [°SH]
- Refraktometrická sušina digitálním přístrojem HANNA Wine Refractometer HI 96811
- Hustota digitálním hustoměrem Mettler-Toledo Densito 30PX

V laboratoři MemBrain s.r.o. byly následně měřeny další veličiny:

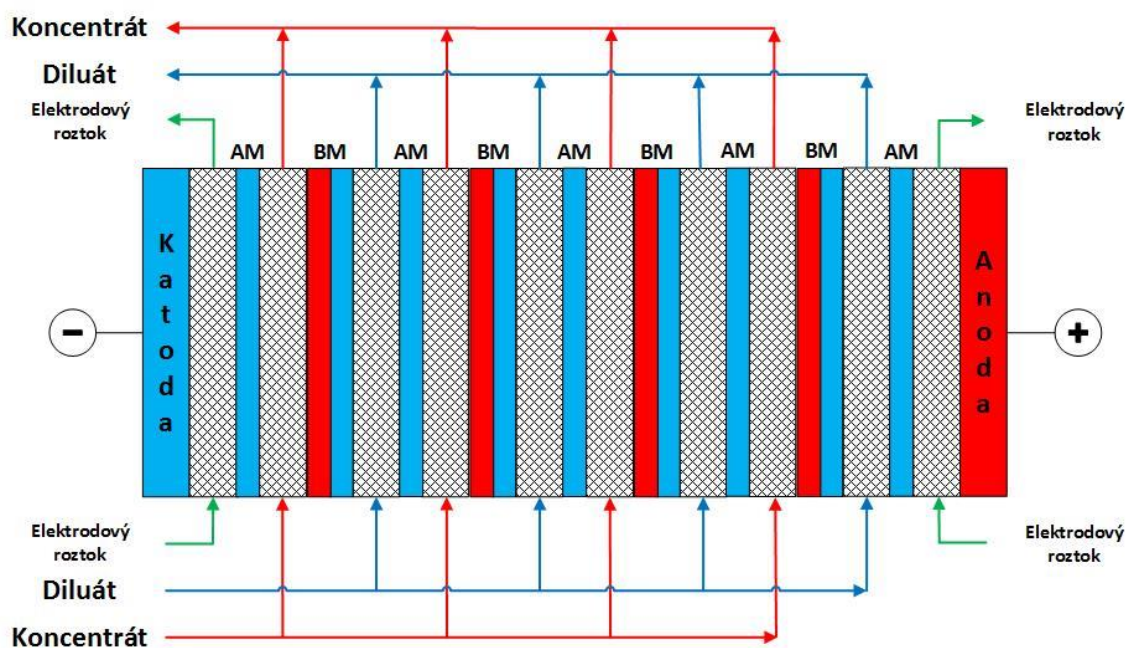
- Sušina vážkově v sušárně při 105 °C
- Popel vážkově spalováním v peci při 525 °C
- Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, P_{celk.}, S na iCAP 7000s (optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-OES)
- Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ na Dionex™ ICS-5000⁺ DC (iontová chromatografie)
- Laktosa polarimetricky
- Organické kyseliny pomocí kapilární izotachoforézy AGROFOR

Podmínky a průběh testů

Úprava pH všech připravených surovin (nanofiltrovaná kyselá syrovátka – Feed 1, demineralizovaná kyselá syrovátka D70 – Feed 2 a demineralizovaná kyselá syrovátka D90 – Feed 3) byla prováděna pomocí elektrodialýzy s bipolárními membránami v technologické laboratoři Membránového Inovačního Centra společnosti MemBrain s.r.o. na laboratorním zařízení P EDR-Z/10-0,8 (viz obrázek 2) s membránami RALEX® BM-PP a AM-PP v dvou variantách dvouokruhového uspořádání svazku: AM-BM-AM (viz obrázek 3) a BM-AM-BM (viz obrázek 4). Podmínky testů úpravy pH pro obě uspořádání svazků EDBM-Z/10-0,8 jsou uvedeny v tabulce 4.

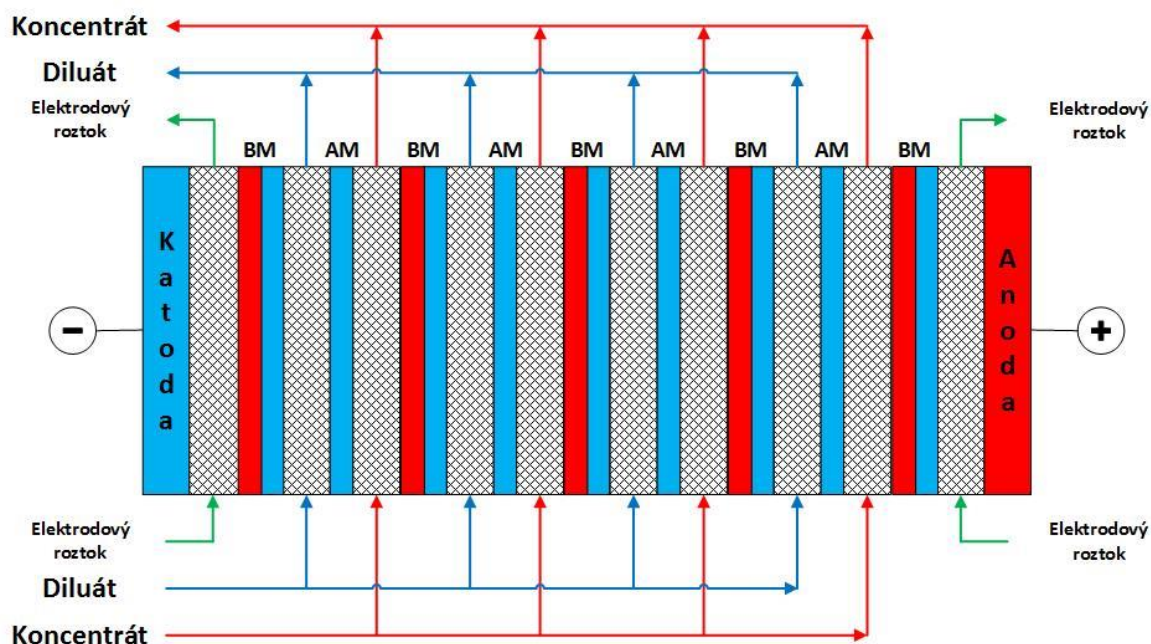


Obrázek 2: Elektrodialyzační jednotka P EDR-Z (MemBrain s.r.o.)



Obrázek 3: Varianta uspořádání svazku AM-BM-AM

V diluátovém okruhu cirkuluje odsolovaná surovina, v koncentrátovém okruhu roztok solí ve vodě a v elektrodoovém okruhu roztok NaNO_3 o koncentraci 10 g l^{-1} .



Obrázek 4: Varianta uspořádání svazku BM-AM-BM

Tabulka 4: Podmínky testů elektrodialýzy s bipolárními membránami

Komora	Diluát	Koncentrát	Elektrodový roztok
Tloušťka rozdělovače [mm]	0,8	0,8	1,0
Roztok (typ)	Surovina	Pitná voda	NaNO_3 (10 g l ⁻¹)
Hmotnost roztoku [kg]	1,0	0,5	0,25
Lineární rychlost [cm s ⁻¹]	5,03	5,03	17,36
Průtok [l h ⁻¹]	58	58	50
Teplota [°C]	15 ± 3		
Počet membránových párů	10		
Plocha membrán [m ²]	0,1344		
Plocha membránových párů [m ²]	0,0640		
Napětí [V]	20,0		

V pravidelných časových intervalech (15 min) byly sledovány následující veličiny: celkové napětí (V), napětí na svazku (V), elektrický proud (A), vodivost (mS cm⁻¹) diluátu a koncentráту, teplota (°C) obou proudů a pH obou proudů. Na počátku a na konci jednotlivých testů byly odebírány vzorky pro stanovení sušiny, popela, refraktometrické sušiny, hustoty a titrační kyselosti diluátu. Vodivost roztoku v koncentrátovém okruhu byla udržována na hodnotě nižší než 15 mS cm⁻¹ přidávkem pitné vody, aby nemohlo dojít k vysrážení málo rozpustných fosforečnanů^{7, 8}.

Testy s nanofiltrovanou kyselou syrovátkou – Feed 1

Testy byly ukončovány po dosažení pH ≥ 5,6. Průměrné základní parametry produktů po úpravě pH pomocí elektrodialýzy s bipolárními membránami pro jednotlivé typy složení svazků jsou uvedeny v tabulce 5, průměrné chemické složení v tabulkách 6 a 7.

Tabulka 5: Feed 1 – Základní parametry produktů po úpravě pH

Složení svazku	K _{25°C} [mS cm ⁻¹]	pH [-]	TS [g kg ⁻¹]	Ash [g kg ⁻¹]	Ash [% ODB]	TA [°SH]	RS [%]	ρ [kg m ⁻³]
AM-BM-AM	5,20	5,80	156,7	9,39	5,996	21,8	16,9	1066,6
BM-AM-BM	5,92	5,60	172,4	11,35	6,582	30,5	18,6	1074,0

Tabulka 6: Feed 1 – Chemické složení produktů po úpravě pH – kationty (a další složky)

Složení svazku	Na ⁺ [mg l ⁻¹]	K ⁺ [mg l ⁻¹]	Mg ²⁺ [mg l ⁻¹]	Ca ²⁺ [mg l ⁻¹]	P _{celk.} [mg l ⁻¹]	S [mg l ⁻¹]	Laktosa [g kg ⁻¹]
AM-BM-AM	329,0	851,0	313,0	2730	1162	200	124,2
BM-AM-BM	376,5	1062,5	358,5	3350	1525	200	133,1

Tabulka 7: Feed 1 – Chemické složení produktů po úpravě pH – anionty

Složení svazku	Cl ⁻ [mg l ⁻¹]	SO ₄ ²⁻ [mg l ⁻¹]	PO ₄ ³⁻ [mg l ⁻¹]	NO ₃ ⁻ [mg l ⁻¹]	NO ₂ ⁻ [mg l ⁻¹]	Kyselina mléčná [mg l ⁻¹]	Kyselina citronová [mg l ⁻¹]
AM-BM-AM	108,65	147,0	2200,0	24,6	2,05	13970	749
BM-AM-BM	200,00	102,2	3905,0	89,9	1,34	8512	1499

Zpracované množství suroviny a spotřeba elektrické energie po přepočítání na stejné finální pH 5,6 jsou uvedeny v tabulce 8.

Tabulka 8: Porovnání výkonů a spotřeb elektrické energie pro Feed 1

Složení svazku	pH [-]	C _F [kg m ⁻² h ⁻¹]	A _F [Wh kg _F ⁻¹]
AM-BM-AM	5,6	7,813	15,30
BM-AM-BM	5,6	8,152	11,28

Testy s demineralizovanou kyselou syrovátkou D70 – Feed 2

Testy byly ukončovány po dosažení pH ≥ 6,15. Průměrné základní parametry produktů po úpravě pH pomocí elektrodialýzy s bipolárními membránami pro jednotlivé typy složení svazků jsou uvedeny v tabulce 9, průměrné chemické složení v tabulkách 10 a 11.

Tabulka 9: Feed 2 – Základní parametry produktů po úpravě pH

Složení svazku	K _{25°C} [mS cm ⁻¹]	pH [-]	TS [g kg ⁻¹]	Ash [g kg ⁻¹]	Ash [% ODB]	TA [°SH]	RS [%]	ρ [kg m ⁻³]
AM-BM-AM	2,43	6,18	163,2	3,99	2,445	13,8	17,4	1066,9
BM-AM-BM	2,48	6,17	161,5	4,01	2,483	13,1	17,3	1065,1

Tabulka 10: Feed 2 – Chemické složení produktů po úpravě pH – kationty (a další složky)

Složení svazku	Na ⁺ [mg l ⁻¹]	K ⁺ [mg l ⁻¹]	Mg ²⁺ [mg l ⁻¹]	Ca ²⁺ [mg l ⁻¹]	P _{celk.} [mg l ⁻¹]	S [mg l ⁻¹]	Laktosa [g kg ⁻¹]
AM-BM-AM	48,4	42,5	206,0	1290	549	178	138,9
BM-AM-BM	54,4	45,7	195,0	1180	519	169	143,0

Tabulka 11: Feed 2 – Chemické složení produktů po úpravě pH – anionty

Složení svazku	Cl ⁻ [mg l ⁻¹]	SO ₄ ²⁻ [mg l ⁻¹]	PO ₄ ³⁻ [mg l ⁻¹]	NO ₃ ⁻ [mg l ⁻¹]	NO ₂ ⁻ [mg l ⁻¹]	Kyselina mléčná [mg l ⁻¹]	Kyselina citronová [mg l ⁻¹]
AM-BM-AM	16,70	27,3	627,0	51,0	1,64	6112	<50,0
BM-AM-BM	10,80	54,3	792,0	106,0	1,76	6112	250

Zpracované množství suroviny a spotřeba elektrické energie po přepočítání na stejné finální pH 6,2 jsou uvedeny v tabulce 12.

Tabulka 12: Porovnání výkonů a spotřeb elektrické energie pro Feed 2

Složení svazku	pH [-]	C _F [kg m ⁻² h ⁻¹]	A _F [Wh kg _F ⁻¹]
AM-BM-AM	6,2	7,454	3,60
BM-AM-BM	6,2	7,622	3,79

Testy s demineralizovanou kyselou syrovátkou D90 – Feed 3

Testy byly ukončovány po dosažení pH ≥ 6,2. Průměrné základní parametry produktů po úpravě pH pomocí elektrodialýzy s bipolárními membránami pro jednotlivé typy složení svazků jsou uvedeny v tabulce 13, průměrné chemické složení v tabulkách 14 a 15.

Tabulka 13: Feed 3 – Základní parametry produktů po úpravě pH

Složení svazku	K _{25°C} [mS cm ⁻¹]	pH [-]	TS [g kg ⁻¹]	Ash [g kg ⁻¹]	Ash [% ODB]	TA [°SH]	RS [%]	ρ [kg m ⁻³]
AM-BM-AM	0,94	7,03	152,4	1,83	1,198	5,9	16,5	1061,9
BM-AM-BM	1,10	6,24	161,9	1,94	1,195	6,4	17,3	1065,4

Tabulka 14: Feed 3 – Chemické složení produktů po úpravě pH – kationty (a další složky)

Složení svazku	Na ⁺ [mg l ⁻¹]	K ⁺ [mg l ⁻¹]	Mg ²⁺ [mg l ⁻¹]	Ca ²⁺ [mg l ⁻¹]	P _{celk.} [mg l ⁻¹]	S [mg l ⁻¹]	Laktosa [g kg ⁻¹]
AM-BM-AM	7,8	7,0	89,2	439	293	164	139,4
BM-AM-BM	8,7	8,8	101,9	529	338	171	145,1

Tabulka 15: Feed 3 – Chemické složení produktů po úpravě pH – anionty

Složení svazku	Cl ⁻ [mg l ⁻¹]	SO ₄ ²⁻ [mg l ⁻¹]	PO ₄ ³⁻ [mg l ⁻¹]	NO ₃ ⁻ [mg l ⁻¹]	NO ₂ ⁻ [mg l ⁻¹]	Kyselina mléčná [mg l ⁻¹]	Kyselina citronová [mg l ⁻¹]
AM-BM-AM	10,65	32,5	82,9	34,3	1,21	1092	<50,0
BM-AM-BM	13,70	44,2	158,5	56,1	2,05	6876	<50,0

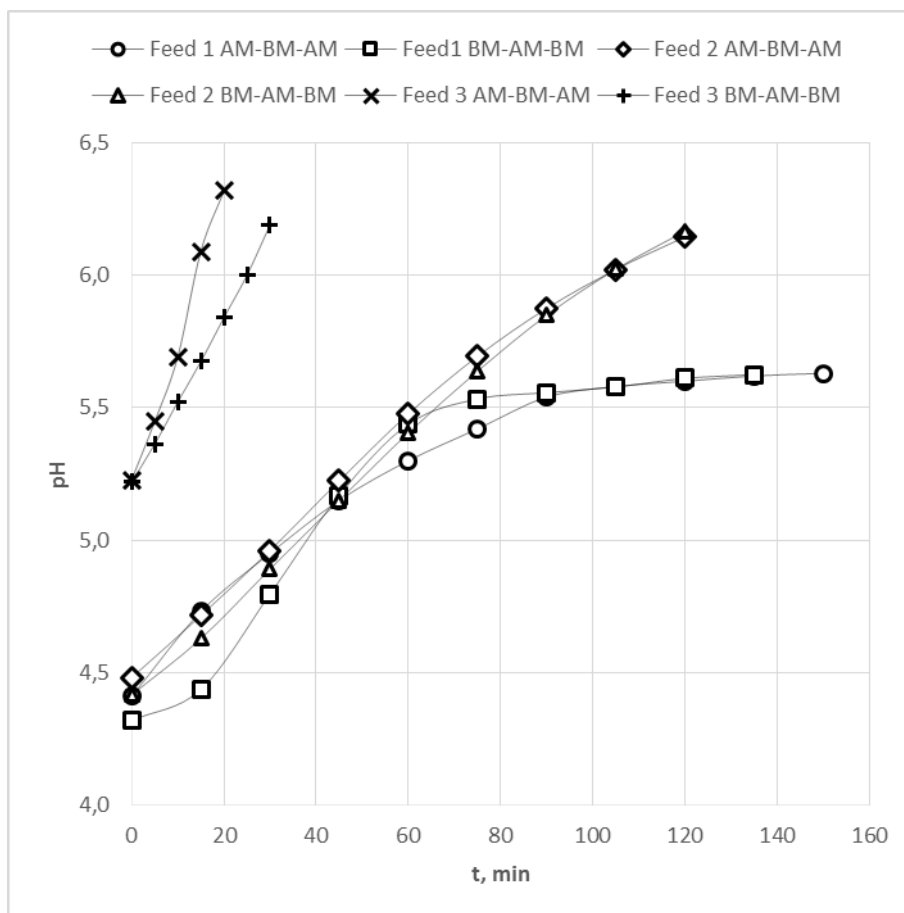
Zpracované množství suroviny a spotřeba elektrické energie po přepočítání na stejné finální pH 6,2 jsou uvedeny v tabulce 16.

Tabulka 16: Porovnání výkonů a spotřeb elektrické energie pro Feed 3

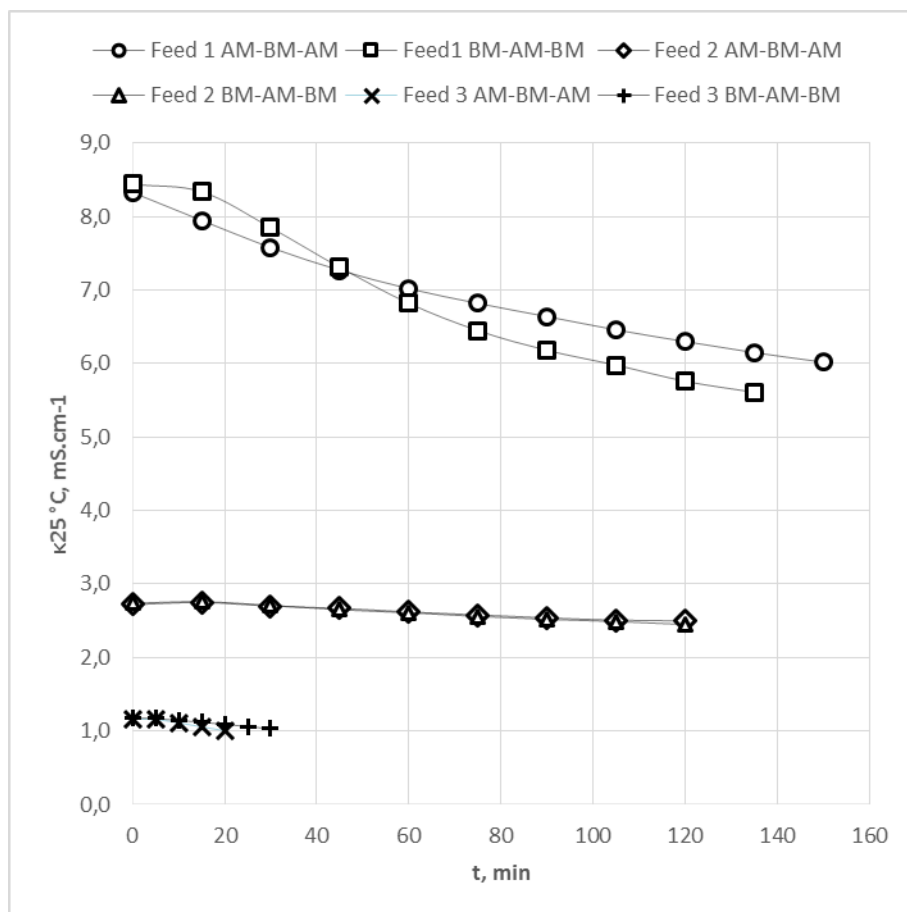
Složení svazku	pH [-]	C _F [kg m ⁻² h ⁻¹]	A _F [Wh kg _F ⁻¹]
AM-BM-AM	6,2	53,910	0,86
BM-AM-BM	6,2	30,981	0,95

Výsledky a diskuse

Průběh úpravy pH jednotlivých surovin pro obě uspořádání elektromembránových svazků je znázorněn na obrázcích 5 a 6.



Obrázek 5: Průběh úpravy pH diluátu v čase



Obrázek 6: Závislost vodivosti diluátu v čase

Neodsolená nanofiltrovaná kyselé syrovátka má nízké pH a obsahuje značné množství organických kyselin. Úprava pH pomocí elektrodialýzy s bipolárními membránami proto trvá dlouho a je možné dosáhnout jen pH 5,6, což odpovídá „sladké syrovátce“ z výroby sýrů. Svazek složený způsobem BM-AM-BM má v tomto případě nepatrně vyšší výkon. Nižší výkon je v případě uspořádání svazku AM-BM-AM způsoben dvojnásobným transportem organických kyselin přes krajové anionaktivní membrány do a z elektrodového roztoku.

Při odsolování kyselé syrovátky pomocí elektrodialýzy se odstraňují z produktu i organické kyseliny a pH se nepatrně zvyšuje. Při následné úpravě pH pomocí elektrodialýzy s bipolárními membránami je pak možné dosáhnout hodnoty pH 6,2.

V případě středního odsolení poskytují oba způsoby složení svazků prakticky stejný výkon. Při hlubokém odsolení je výkonnější modul složený způsobem AM-BM-AM, výkon je v tomto případě ovlivněn rozdílným elektrickým odporem anionaktivních a bipolárních membrán.

Rozdíly ve výkonech jednotlivých variant uspořádání svazků se v případě velkého množství membránových párů v průmyslovém svazku neprojeví.

Čím více je nanofiltrovaná kyselé syrovátka předem odsolená, tím je proces úpravy pH rychlejší a spotřeba elektrické energie nižší.

Závěry

Elektrodialýza s bipolárními membránami umožňuje úpravu pH kyselé syrovátky bez nutnosti přidavku dalších chemikálií. To má velký význam především při dalším zpracování tohoto produktu při výrobě dětské a kojenecké výživy.

Seznam symbolů

A_F	spotřeba elektrické energie na kg nástríku [Wh kg_F^{-1}]
AM(H)	anionaktivní membrána (pro použití v potravinářském průmyslu)
Ash	obsah popele [g kg^{-1}], [% ODB]
BM	bipolární membrána
C	koncentrát, koncentrátová komora
C_F	měrná kapacita ED vztažená k nástríku [$\text{kg}_{\text{zpracovaného nástríku}} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$]
D	diluát
D50, D70, D90	komerčně požadované stupně odsolení syrovátky (4,0 %, 2,5 %, 1,0 % popela v sušině)
E	elektrodový roztok, komora elektrodového roztoku
ED	elektrodialýza
EDBM	elektrodialýza s bipolárními membránami
EDR	elektrodialyzační modul s možností reverzace napětí
EWDU	elektrodialyzační jednotka (Electrodialysis Whey Desalination Unit)
F	nástrík (Feed)
$K, K_{25^\circ\text{C}}$	vodivost, vodivost při 25 °C [mS cm^{-1}]
ODB	v sušině (On Dry Basis)
PP	polypropylén
RS	refraktometrická sušina [$^\circ\text{Bx}$]
ρ	hustota [kg m^{-3}]
TA	titrační kyselost [$^\circ\text{SH}$]
TS	obsah sušiny (Total Solids) [g kg^{-1}]

Poděkování

Tato práce vznikla v rámci projektu LO1418 „Progresivní rozvoj Membránového inovačního centra“ podporovaného programem NPU I Ministerstva školství a tělovýchovy České republiky s využitím infrastruktury Membránového inovačního centra.

Literatura

1. Schäfer A. I., Fane A., Waite T. D.: *Nanofiltration. Principles and Applications*. Elsevier, Oxford 2005.
2. Noble R. D., Stern S. A.: *Membrane Separations Technology, Principles and Applications*, Elsevier Science B.V, 1995.
3. Mulder M.: *Basic Principles of Membrane Technology 2nd ed.*, Kluwer Academic Publishers, 1996.
4. Sata T.: *Ion Exchange Membranes : Preparation, Characterization, Modification and Application*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2004.
5. Vera E., Sandeaux J., Persin F., Pourcelly G., Dornier M. Ruales J.: *Deacidification of passion fruit juice by electrodialysis with bipolar membrane after different pretreatments*, Journal of Food Engineering 90 str. 67 – 73., Elsevier 2009.
6. Bleha M., Novák L., Černín A., v knize: *Elektromembránové procesy* (Novák L., ed.), str. 102 – 103. Vysoká škola chemicko-technologická Praha, Praha 2014.
7. <https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphate>, staženo 3. 3. 2017.
8. Sýkora V., Zátka V., v knize: *Příruční tabulky pro chemiky*, str. 198 – 199. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1967.

pH Adjustment of Acid Whey by Electrodialysis with Bipolar Membranes

Jiří EČER, Arthur MERKEL, Tomáš KOTALA

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

Summary

Electrodialysis with bipolar membranes takes advantage of the fact that a dissociation of water occurs within the bipolar membrane due to the influence of a DC electric field. H^+ and OH^- ions are released into the chambers adjacent to the bipolar membrane. Said process can be utilized to change the pH of the processed solution without the addition of chemicals.

The aim of the work was to verify the functionality of the two-circuit module with bipolar membranes for the pH adjustment of acid whey. Laboratory scale electrodialysis apparatus P EDR-Z / 10-0.8 (producer MemBrain s.r.o.) was used for testing. The raw material used was nanofiltered acid whey with a dry matter content of 18.2% (7.92% ash in the dry matter), furthermore, this whey previously partially desalted by electrodialysis in ash content in the dry matter 2.79% and 1.20%. Testing was conducted on two types of modules with different compositions of membrane configurations. The first type module contained configuration anionic membrane – bipolar membrane – anionic membrane and second type module contained configuration bipolar membrane – anionic membrane – bipolar membrane.

Tests have shown that adjusting the pH of acid whey by means of electrodialysis with bipolar membranes is possible. The acid whey with higher demineralization degree will allow faster the pH adjustment process.

Keywords: bipolar membranes, electrodialysis, pH adjustment, acid whey.

Bipolární membrány v pilotním provozu zpracování síranu sodného

David NEDĚLA, Jan KINČL, Tomáš JIŘÍČEK

MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem,
e-mail: david.nedela@membrain.cz, jan.kincl@membrain.cz,
tomas.jiricek@membrain.cz

Souhrn

V roce 2016 byl v rámci projektu „Výroba NaOH a H₂SO₄ z odpadního Na₂SO₄ pomocí elektrodialýzy s bipolární membránou“ sestaven pilotní svazek EDBM-Y a provozován od 2. 3. 2016 do 31. 1. 2017 v reálném provozu odštěpného závodu GEAM státní firmy DIAMO. V průběhu těchto testů byl sledován stav použitých membrán a chování svazku. V polovině roku (5/2016) byly membrány vyměněny z důvodu nedostatečných mechanických vlastností. Nově instalované membrány v průběhu půlročního provozu nejevily větší známky opotřebení. Na začátku ledna 2017 byl svazek odstaven a použité membrány byly analyzovány. Byla stanovena volt-ampérová charakteristika a iontovýměnná kapacita aniontové i kationtové části bipolárních membrán. Z naměřených dat je patrný mírný pokles selektivity vrstev i intenzity štěpení vody, který se však v procesu výrazněji neprojevil.

Klíčová slova: bipolární membrány, elektrodialýza

Úvod

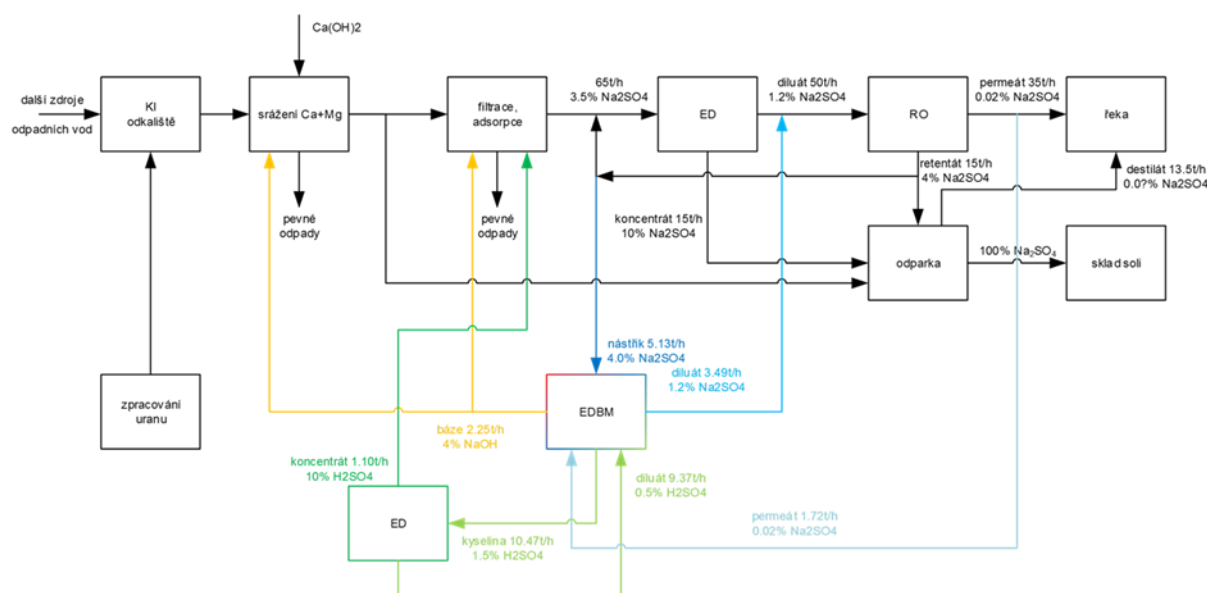
Projekt „Výroba NaOH a H₂SO₄ z odpadního Na₂SO₄ pomocí elektrodialýzy s bipolární membránou“ běží od začátku roku 2015 a bude ukončen na konci roku 2017. Na konci roku 2016 bylo ukončeno pilotní testování s reálnými medii. Tento příspěvek se zabývá vyhodnocením pilotního testování z pohledu vlivu na použité membrány, popisem a řešením problémů vzniklých v průběhu pilotních testů.

Náplní projektu je recyklace chemikálií z nadbilanční vody odkaliště KI do provozu DIAMO s.p., o.z. GEAM v Dolní Rožince. Recyklované chemikálie (kyselina sírová a hydroxid sodný) se zpětně využijí při předúpravě vody z odkaliště. Schéma technologie je uvedeno na obrázku 1. Černě je zobrazena stávající technologie, barevně pak doplnění o technologii elektrodialýzy s bipolární membránou (EDBM), včetně koncentrování kyseliny pomocí klasické elektrodialýzy (ED).

Stávající technologie se skládá ze srážení, filtrace a adsorpce, elektrodialýzy, reverzní osmózy a odparky. Produktem pak je odsolená voda vypouštěná do řeky a krystalický síran sodný. Retentát z reverzní osmózy je vrácen zpět do nátoky ED a koncentrát z ED jde přímo na odparku.

Zařazením nové technologie EDBM by došlo k omezení energeticky náročného kroku odpařování a výrazně by se snížila spotřeba přidávaných chemikálií při srážení. Proces EDBM by využíval jako nástřik retentát z reverzní osmózy a výstupem by byl 4% roztok hydroxidu sodného a 1,5% roztok kyseliny sírové. V případě potřeby by bylo možné kyselinu zakonzentrovat pomocí klasické technologie ED.

Pilotní technologie s ohledem na její kapacitu nebyla zapojena do původní linky, ale byla připojena k nádržím, do kterých se dle potřeby dopouštěly zpracovávané roztoky.



Obrázek 1: Schéma stávající technologie zpracování kalištní vody závodu GEAM (černě) a doplnění o technologii EDBM (barevně).

Experimentální část

Seznámení s technologií EDBM

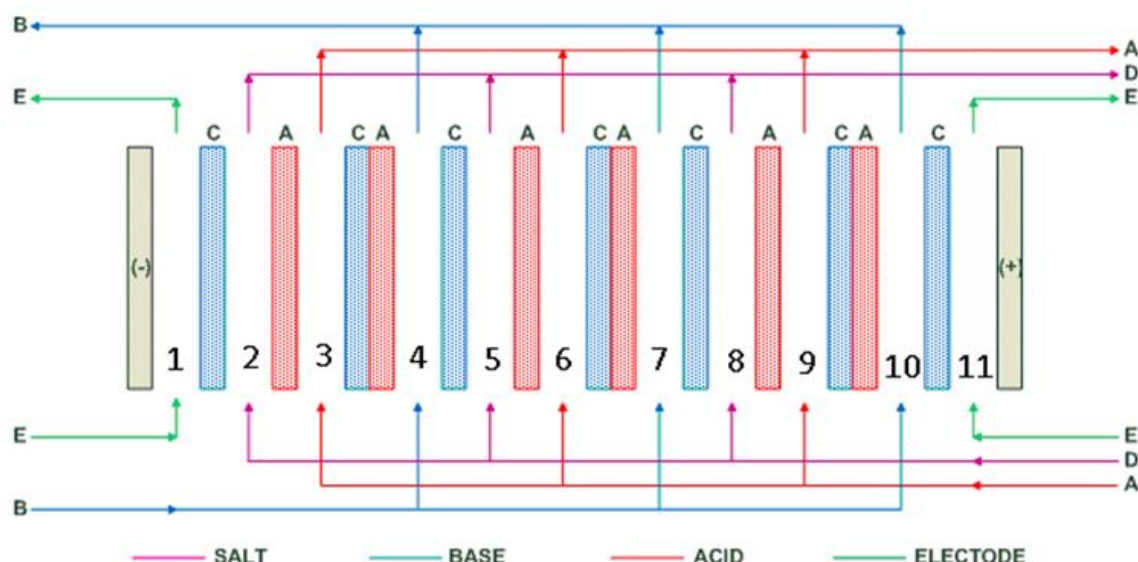
Bipolární membrána je speciální iontovýměnnou membránou, která je tvořena dvěma vrstvami iontovýměnného materiálu. Jedna vrstva je kation výměnná a druhá anion výměnná. Po aplikaci příslušného napětí je na rozhraní těchto dvou fází disociována voda. Proton je kation výměnnou vrstvou transportován ke katodě a hydroxylový ion anexovou vrstvou k anodě. Tohoto jevu využívá technologie elektrodialýzy s bipolární membránou. Vhodnou kombinací bipolární membrány s monopolárními lze sestavit svazek, který je možné využít k výrobě kyselin a zásad z příslušných solí.

Existují tříokruhové svazky, které jsou složeny z bipolární membrány a pouze z jednoho typu monopolární. V tom případě je produktem pouze jeden proud, a to buď kyselina, nebo hydroxid. Druhým proudem je směs soli a produktu z opačné strany pH škály. Ve čtyřokruhovém uspořádání, kdy se ve svazku periodicky opakují všechny tři membrány (triplet), jsou produkty tři; kyselina, hydroxid a diluát, jež je roztok s nízkým obsahem původní soli (obrázek 1).

Pilotní testy na o.z. GEAM

Byl sestaven svazek EDBM-Y/3x-25-0.8, který byl umístěn v pilotní jednotce, na které probíhaly testy v provozu o.z. GEAM. Svazek byl v tříkomorovém uspořádání složen z komerčně dodávaných monopolárních membrán RALEX® CM-PP a RALEX® CM-PP, výrobce MEGA a.s. a nově vyvinutého typu bipolární membrány BM-3.0. Zatímco monopolární membrány jsou armovány polypropylénovou textilií, bipolární membrána je bez dodatečného armování. To ve svém důsledku klade mnohem větší nároky na ostatní složky membrány, především na polymerní pojivo.

Ve svazku bylo umístěno 25 kusů membrán od každého typu (25 tripletů) a jedna katexová membrána navíc, která odděluje elektrodovou komoru a zajišťuje konstantní složení elektrodového roztoku. Aktivní plocha jedné membrány je 400 cm² (40 x 10 cm), což v sumě dává 1 m² aktivní plochy jednoho typu membrán v celém svazku. Celkově bylo ve svazku instalováno přibližně 5 m² membrán všech tří typů. Membrány byly od sebe odděleny rozdělovači (spacers) o tloušťce 0,8 mm, speciální konstrukce, která je vhodná pro použití v kombinaci s nearmovanými membránami.



Obrázek 2: Schéma čtyřokruhového svazku

Tyto rozdělovače mají v nátokových kanálech umístěnu speciální sítku. Ta má za úkol zabránit prohybání nearmované membrány do nátokového kanálu a její obtékání z obou stran, což by mělo za následek nežádoucí míchání dvou proudů.

Bipolární svazek byl umístěn do pětiokruhové jednotky P1 a ta byla v březnu 2016 po zkušebních testech s modelovými roztoky umístěna v provozu o.z. GEAM, kde byla provozována v pilotním testování s reálnými roztoky z technologie zpracování kalištních vod. Jednotka nebyla zařazena přímo v provozní lince, ale z důvodu malé kapacity pilotního zařízení byla napojena na zásobní nádrže, které byly průběžně dopouštěny.

Byl zpracováván roztok ED koncentráty s vodivostí o přibližné koncentraci 2,6 hm. %. Produktem byly roztok kyseliny sírové o koncentraci 1,5 hm. % a roztok hydroxidu sodného o koncentraci 4 hm. %. V tomto provozu byla jednotka provozována s menšími přestávkami způsobenými výměnou membrán a odběrem vzorků až do ledna 2017. Průměrné hodnoty parametrů provozu pilotní jednotky udává tabulka 1.

Tabulka 1: Průměrné parametry procesu EDBM

Proud	$\dot{m}$ [kg/h]	c [g/kg]	Převládající látka
Sůl vstup	33,40	26,50	Na_2SO_4
Sůl výstup	32,80	11,30	Na_2SO_4
Kyselina vstup	17,00	0,00	voda
Kyselina výstup	18,23	17,26	H_2SO_4
Louh vstup	4,64	0,00	voda
Louh výstup	6,60	39,08	NaOH
Spotřeba energie na 1 kg převedené soli			2,1 kWh
Proudová účinnost			60 %
Čistota produktů			70 – 80 %
Převod solí			0,44 kg/m ² h
Napětí			3 V/triplet

Výsledky a diskuse

Odstávka svazku po 2 měsících provozu

Po dvou měsících provozu byl svazek z důvodu zvýšení tlakových ztrát a snížení výkonu odstaven a rozebrán. Bylo zjištěno následující: Svazek byl v oblasti 3. kanálu, který není využíván k průtoku roztoku a je prázdný, napálen (obrázek 3). Bazické komory, kterými protékal hydroxid sodný, byly zaplněny červeno-hnědou sraženinou zřejmě anorganického původu. V elektrodové komoře u katody se vyloučila bílá sraženina. Bipolární membrány byly na mnoha místech popraskány.

Byly odebrány vzorky všech tří typů použitých membrán a byly stanoveny jejich elektrochemické vlastnosti. Na základě těchto měření bylo zjištěno, že výrazně vzrostl odpor katexových membrán. Tyto zjištěné problémy jsou v následující kapitole blíže popsány, včetně použitého opatření k jejich odstranění.

Napalování svazku

Svazek byl napálen v okolí prázdného kanálu, který není využit při použití v čtyřokružové technologii. Napálení bylo patrné na prvních 3 – 5 tripletech od každé elektrody. Důvodem napalování zřejmě bylo nedostatečné chlazení prázdného kanálu při vysokých napětích a proudových hustotách, jaké se ve svazku EDBM-Y používají. Fotografie napálených membrán je na obrázku 3.

Napálené membrány byly vyměněny za nové a svazek byl přeskládán takovým způsobem, že roztok soli byl rozdělen do dvou kanálů v poměru 12:13. To způsobilo drobnou tlakovou nevyrovnanost v komorách, ale problém s napalováním ustal bez toho, aby se snížilo napětí a výkon svazku.



Obrázek 2: Napálení svazku po dvouměsíčním provozu

Sraženiny v bazických a elektrodových komorách

Sraženiny se tvořily v komorách, ve kterých bylo velmi vysoké pH způsobené produkovaným hydroxidem nebo elektrodovým dějem na katodě. Jednoduchým testem v kyselině chlorovodíkové bylo vyloučeno, že sraženina obsahuje uhličitany. Z obou typů komor byly odebrány vzorky stěrů, které byly po kyselém rozkladu analyzovány pomocí metody ICP-OES. Na základě složení vstupní vody a výsledků

analýz bylo stanoveno, že úsady tvoří převážně směs hydroxidů a síranů hořečnatých a sodných s malou příměsí ostatních kovů. Aby se zabránilo tvorbě sraženin v elektrodové komoře, byl nadále elektrodový roztok průběžně udržován při pH nižším než 5. Srážení v okruhu báze se řešilo pomocí kyselé promývky svazku (CIP) v případě nárůstu tlaku před svazkem v bazickém okruhu. Byla použita 3% kyselina dusičná. Frekvence tohoto čištění byla zhruba jednou týdně.

Tabulka 2: ICP-OES analýza stěrů z bazických komor a katodové komory

Vzorek	E+	B KOMORY
Ukazatel	mol	mol
Ca	1,6	0,5
Cr	1,5	0,0
Fe	8,1	0,3
Mg	101,2	53,5
Na	33,2	6,1
Ni	1,9	0,0
S	15,8	5,7

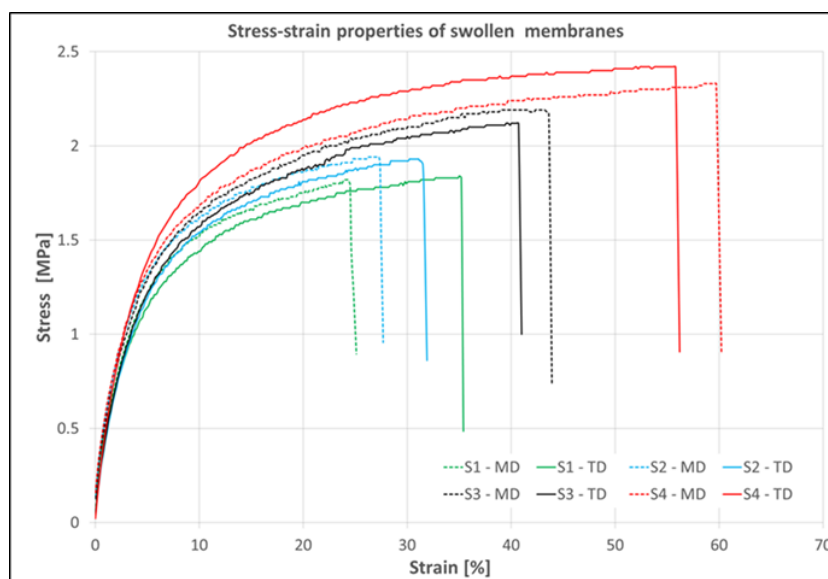
Praskání BM-3.0

Už na začátku roku 2016 se objevil problém s praskáním BM verze 3.0 zejména v místech mezi zbotnalou a suchou částí. Tedy nejčastěji v těsnící ploše BM a v okolí nátokových kanálů. Vzhledem k tomu, že v březnu ještě nebyl k dispozici vylepšený typ BM, byl i přes tento známý jev svazek osazen membránami BM-3.0.

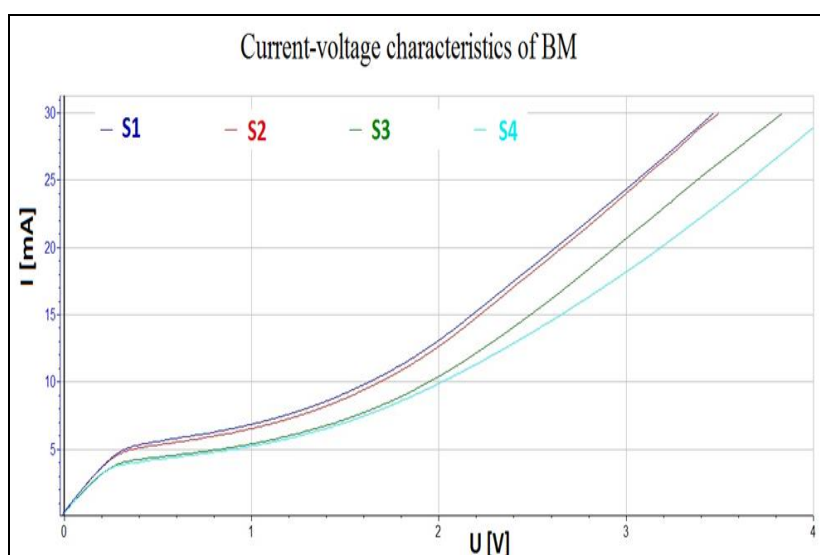
Řešení tohoto problému si vyžádalo zásah do složení BM. Aby bylo řešení dostupné v co nejkratším termínu, byly testovány pouze čtyři vzorky o různém složení. Byly vyrobeny čtyři směsi lišící se typem použitého pojiva a obsahem iontovýmenné pryskyřice. Vzorky byly označeny S1, S2, S3 a S4, přičemž vzorek S1 odpovídá verzi BM-3.0. U vyrobených vzorků byly sledovány mechanické vlastnosti pomocí univerzálního zkušebního stroje Tinius Olsen H5KT dle normy ISO 527-3/2/5 a volt-ampérová charakteristika v roztoku 0,5M KCl. Na základě získaných výsledků bylo navrženo složení BM-3.1. Bylo vybráno složení ohraničené vzorky S3 a S4. BM měla nižší plnění (61 %) a měla vyšší poměr pevnějších metalocenových polyetylenů (1:1). Membrána byla vyrobena a následně umístěna v pilotním svazku testovaném v o.z. GEAM.

Tabulka 3: Složení vzorků

	mLDPE : LLDPE	Obsah ionexu
S1	1 : 3	62 %
S2	1 : 3	59 %
S3	1 : 1	62 %
S4	1 : 1	59 %



Obrázek 3: Tahové křivky vyrobených vzorů



Obrázek 4: VA charakteristiky připravených vzorků

Z výše uvedených dat je patrné, že byly zlepšeny mechanické vlastnosti BM na úkor efektivity procesu štěpení vody, jež je charakterizován směrnici VA charakteristiky v nadlimitní oblasti.

Vlastnosti iontovýměnných membrán po 2 měsících provozu

Po dvou měsících provozu bylo odebráno pět tripletů membrán. První triplet od každé elektrody a tři triplety ze středu svazku. U anexových a katexových membrán byly stanoveny odpory v 0,5M roztoku NaCl a u BM byla stanovena VA charakteristika v 0,5M KCl. Jako etalony byly použity vzorky odebrané z těsnící plochy membrán. Zatímco odpory vzorků z těsnící a aktivní plochy anexových membrán si přibližně odpovídaly, u katexových membrán byl viditelný výrazný nárůst odporů v aktivní ploše. Jedinou výjimkou byla katexová membrána oddělující anodovou elektrodovou komoru, která měla odpor

srovnatelný s novou membránou (tabulka 4). Protože v elektrodové komoře u anody se tvoří kyselina, bylo ověřeno, zda expozice odebraných vzorků v kyselině nevrátí odpory membrán zpět blíže k původním hodnotám. Membrány byly ponechány 24 h v 1M HCl a následně 24h ekvilibrovány v měřicím roztoku 0,5M NaCl. Po této úpravě byly opětovně změřeny odpory a výsledkem bylo výrazné snížení (tabulka 5).

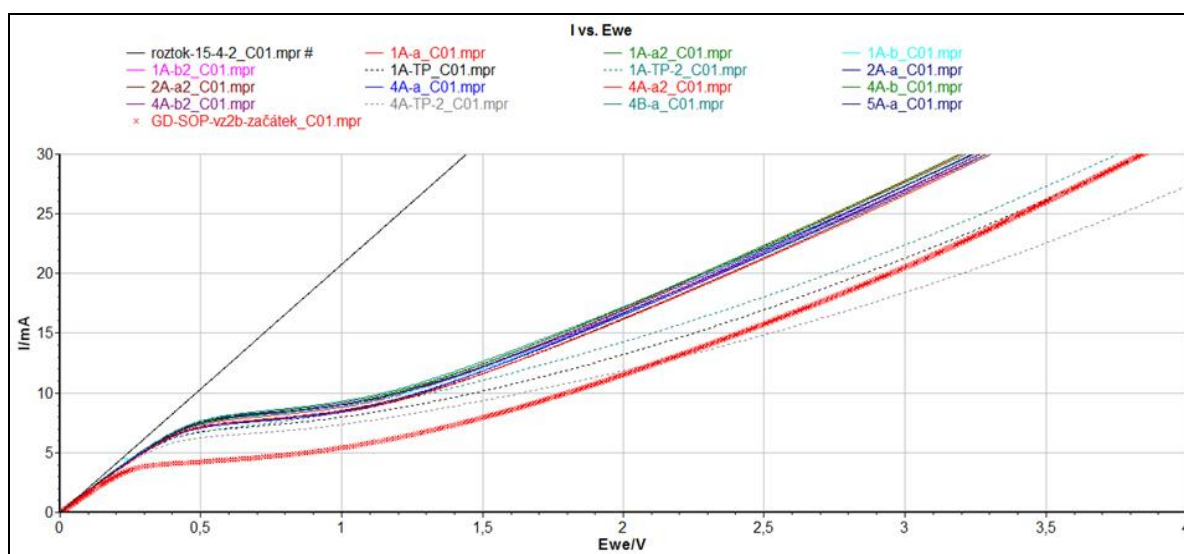
Tabulka 4: Odpory vzorků ze svazku před čištěním

Typ membrány	Umístění	R_A ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_S ($\Omega \cdot \text{cm}$)
CM-PP	5 katodová	20,98	332,5
CM-PP	2	45,65	723,4
CM-PP	1 anodová	6,17	97,8
CM-PP	3	56,58	896,7
CM-PP	2	57,59	912,7
CM-PP	4	56,96	902,7

Tabulka 5: Odpory vzorků po čištění 0,5M HCl

Typ membrány	Umístění	R_A ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_S ($\Omega \cdot \text{cm}$)
CM-PP	3C	6,04	94,9
CM-PP	4C	5,90	92,2

Vlastnosti BM-3.0 po dvouměsíčním provozu byly stanoveny metodou VA charakteristiky. Na rozdíl od monopolárních membrán nebylo možné použít jako etalon těsnicí plochu membrán, protože změna vlastností v těsnicí ploše je výraznější než v aktivní. VA charakteristiky byly tedy porovnány s křivkou nové membrány naměřené ihned po vyrobení membrán. VA křivku BM charakterizují dva údaje: velikost limitního proudu, který by měl odpovídat selektivitě vrstev BM, a intenzita disociace vody charakterizována směrnici v nadlimitní oblasti. Z grafu na obrázku 6 je patrné, že použité BM vykazují horší selektivitu a vyšší intenzitu štěpení vody než nová membrána. Tento jev je očekávaný a je spjat s postupným rozbotnáváním membrány v procesu. Naopak vzorky odebrané z těsnicí plochy se zhoršily v obou parametrech.



Obrázek 5: VA charakteristika BM-3.0 po dvou měsících provozu

Ukončení pilotních testů 1/2017

Na základě výše uvedených zjištění byla zavedena pravidelná čištění (CIP) pomocí 3% NaOH a 3% HNO₃ vždy když se zvýšila tlaková ztráta v okruhu hydroxidu. Byly vyměněny všechny BM za inovovaný typ BM-3.1 a byly nahrazeny všechny napálené a odebrané monopórní membrány.

Od černa 2016 až do ledna 2017 byl svazek nepřetržitě provozován bez závažnějších komplikací. V lednu 2017 byl ukončen pilotní provoz jednotky a svazek byl převezen k podrobnější analýze do společnosti MemBrain s.r.o. Zde byly odebrány vzorky membrán a byly stanoveny jejich vlastnosti: iontovýměnná kapacita (IEC), plošný a specifický odpor a permsektivita u monopórních membrán a IEC a VA charakteristika u bipolárních membrán.

Odpory monopórních membrán po 10měsíčním zatížení v provozu EDBM mírně vzrostly, ale stále splňují limity pro nové membrány. Mírně poklesla iontovýměnná kapacita anexové membrány a permsektivita katexové membrány (tabulka 6). Byla rovněž naměřena IEC bipolární membrány po 8měsíčním zatížení v provozu EDBM, avšak porovnání s hodnotami naměřenými u nové membrány nové není úplně možné, neboť není vždy zachován stejný poměr anexové a katexové vrstvy. Takže při porovnání nové a použité membrány byl naměřen pokles IEC anexové vrstvy o více než 24 %, ale katexová vrstva zaznamenala více než deseti procentní nárůst (tabulka 7).

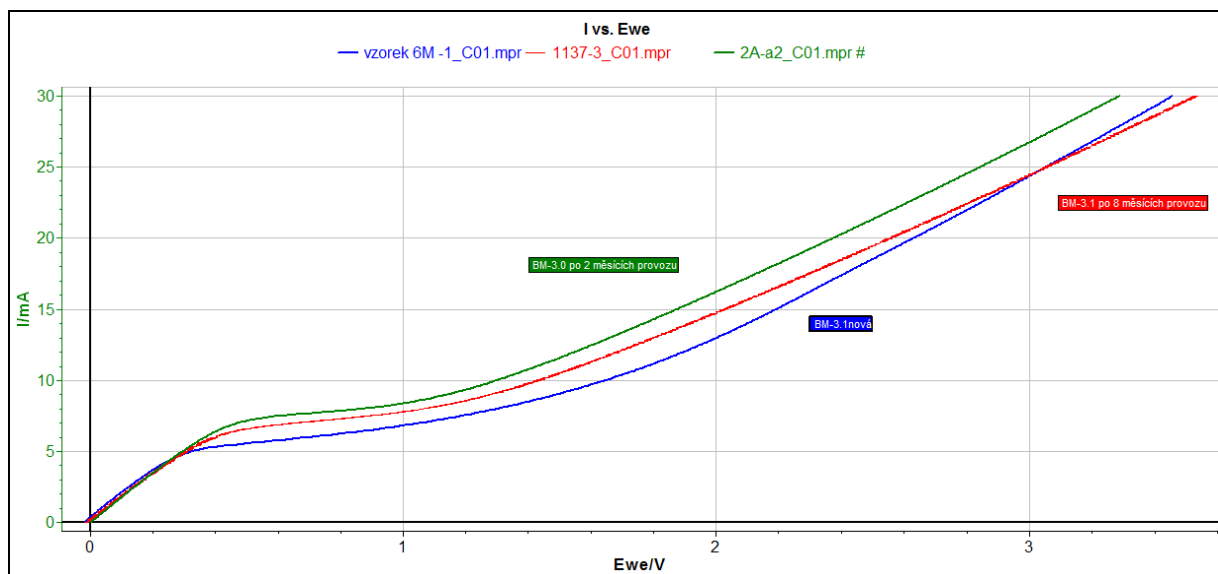
Na obrázku 7 je zobrazen graf znázorňující VA charakteristiku BM-3.1 po osmiměsíčním provozu v technologii EDBM, její porovnání s obdobnou křivkou nové membrány BM-3.1 a membrány BM-3.0 po dvou měsících v provozu. U nejdéle zatížené membrány je patrný mírný pokles intenzity štěpení vody naopak zhoršení selektivity vrstev je menší než u BM-3.0, která byla zatížena mnohem kratší dobu.

Tabulka 6: Vlastnosti monopórních IM (průměrné výsledky) po 10 měsících provozu

Typ membrány	IEC mekv/g sušiny	R_A ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}$)	P (%)
AM-PP	1,82	7,37	128,8	91,00
Nová AM	~ 1,9	< 8,0	< 120	> 90
CM-PP	2,61	7,29	108,5	88,05
Nová CM	~ 2,5	< 8,0	< 120	> 90

Tabulka 7: IEC BM-3.1 po 8 měsících provozu

IEC				
IM	vrstva	nová	použitá GEAM EDBM-Y	změna
		mekv/g sušiny		%
BM 3.1	A	0,97	0,73	-24,7%
BM 3.1	C	1,77	1,95	10,2%



Obrázek 6: VA charakteristika (nová BM-3.1, BM-3.0 po dvou měsících a BM-3.1 po 8 měsících provozu)

Závěry

V době od března 2016 do ledna 2017 byla provozována jednotka P1 EDBM-Y v pilotním provozu recyklace chemikálií z nadbílancí vody odkaliště KI do provozu DIAMO s.p. o.z. GEAM v Dolní Rožínce. Po dvou měsících provozu se objevily problémy ve svazku, byly analyzovány a byla navržena příslušná opatření. Byly odebrány vzorky membrán a byly nahrazeny všechny BM za verzi s vyšší mechanickou odolností. Následně byl svazek provozován bez dalších komplikací až do ledna 2017. Po ukončení pilotního provozu byly odebrány vzorky použitých membrán a byly u nich stanoveny elektrochemické vlastnosti. Celkově lze říci, že byl nalezen vhodný způsob provozu jednotky, při kterém nebyly pozorovány výraznější negativní změny použitých membrán. Zjištěné skutečnosti pilotního provozu jsou popsány v následujících bodech:

- Úsady, které se objevily v komorách po dvou měsících provozu, vznikají vždy v hydroxidu, včetně elektrodové komory. Vždy se jedná o kombinaci síranů a hydroxidů především sodného a hořečnatého. Tento jev lze eliminovat kyselou CIP jednotky.
- Anexové membrány odebrané ze svazku v žádném ze sledovaných parametrů nevykazovaly výraznější změnu oproti parametrům nové membrány, a to ani po 10 měsících provozu.
- BM-3.1, které po dvou měsících ve svazku nahradily povodní typ, více rozbotnaly a celá VA křivka je posunuta k vyšším hodnotám proudu. To znamená větší neselektivitu i vyšší intenzitu štěpení vody. Jedná se o očekávaný proces „stárnutí“ BM.
- U katexových membrán po dvou měsících provozu výrazně vzrostl odpor (až 6x), kromě první membrány od katody. Odpory katexových membrán nabýly opět očekávaných hodnot po loužení v 1M HCl. Po 10 měsících provozu byly její vlastnosti téměř nezměněny, pouze mírně poklesla permselektivita.
- Napalování svazku pozorované v průběhu prvních dvou měsíců, bylo eliminováno zavodněním čtvrtého, původně prázdného, nátokového kanálu rozdělením nátoky soli.

Seznam symbolů

A	kyselé okruh (kyselina)
B	bazický okruh (báze)
BM	bipolární membrána
c	koncentrace [g/kg]
CIP	čištění jednotky
E	elektrodový roztok, komora elektrodového roztoku
E+	anoda
ED	elektrodialýza
EDBM	elektrodialýza s bipolárními membránami
I	elektrický proud [A]
ICP-OES	optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
IEC	iontovýměnná kapacita [mekv/g]
LLDPE	lineární nízkohustotní polyetylén
m	hmotnostní průtok [kg/h]
mLDPE	metallocenový nízkohustotní polyetylén
o.z.	odštěpný závod
P	permselektivita [%]
PP	polypropylén
RO	reverzní osmóza
R _A	plošný odpor [Ωcm^2]
R _S	specifický odpor [Ωcm]
U	napětí [V]
VA	voltampérová charakteristika

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory TAČR v rámci projektu TH10131077, „Výroba NaOH a H₂SO₄ z odpadního Na₂SO₄ pomocí elektrodialýzy s bipolární membránou“ a v rámci projektu LO1418 „Progresivní rozvoj Membránového inovačního centra“ podporovaného programem NPU I Ministerstva školství a tělovýchovy České republiky a s využitím infrastruktury Membránového inovačního centra.

Literatura

1. Kemperman A.J.B. (ed.): *Handbook on Bipolar Membrane Technology*, Twente University Press, Enschede 2000
2. ČSN ISO 527-3. *Stanovení tahových vlastností. Část 3: Zkušební podmínky pro fólie a desky*, Český normalizační institut, 1997
3. J. Křivčík, D. Neděla, L. Brožová: *Metodika charakterizace selektivity iontovýměnných membrán*, CD Plné texty příspěvků, CHISA 2013
4. J. Mleziva, J. Šňupárek: *Polymery Výroba, struktura, vlastnosti a použití*, Sobotáles, Praha 2000

Bipolar Membranes at Pilot Operation of Sodium Sulphate Processing

David NEDĚLA, Jan KINČL, Tomáš JIŘÍČEK

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

Summary

In 2016 was built the pilot unit of electrodialysis with bipolar membranes EDBM-Y. The unit was operated from March 2, 2016 to January 31, 2017 in real conditions of sodium sulphate processing in the company GEAM. The stack and membranes were monitored during the process. In May the membranes were replaced due to insufficient mechanical properties. Newly installed membranes didn't show any signs of wear during the half-year operation. At the beginning of January 2017, the stack was weaned and the membranes from the stack were analyzed. The volt-ampere characteristic and the ion-exchange capacity of the anionic and cation exchange layers of the bipolar membranes were determined. The measured data shows a slight decrease in the selectivity of the layers and a slight decrease of the intensity of the water splitting, which has not influence significantly on the process.

Keywords: bipolar membranes, electrodialysis

Využití membránových kontaktorů k absorpci těkavých organických látek z odpadního plynu

Václav DURĐÁK, Jiří KROUŽEK, Jiří HENDRYCH, Petra KUBÍNOVÁ

VŠCHT v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Technická 5, 166 28

Praha 6

e-mail: durdakv@vscht.cz

Souhrn

Těkavé organické látky (VOCs) přítomné v emisích se po vypuštění do atmosféry účastní pro člověka rizikových fotochemických reakcí, je proto žádoucí co nejlépe čistit odpadní vzdušiny s jejich obsahem. Toho lze dosáhnout buď přímou destrukcí VOCs (oxidace/biofiltr), jejich adsorpcí na aktivním uhlí, nebo absorpcí do vhodného rozpouštědla. Některé VOCs však není žádoucí přímo destruovat (vznik nebezpečnějších forem, ztráta recyklovatelných chemikálií) a technologie adsorpce na AU je z fyzikálních důvodů limitována v případě horkých a/nebo vlhkých odpadních vzdušin. Absorpční technologie jsou na jedné straně účinné, ale jejich technické řešení spoléhá na kolonová zařízení (zkrápěné/výplňové), jejichž provoz provází některé technické potíže jako např. pění, přeplňování nebo vznik preferenčních proudů, díky čemuž není absorpce tak často aplikována. Kolonová zařízení však lze nahradit technologií membránových kontaktorů, což jsou zařízení umožňující styk dvou fází bez jejich vzájemného smíchání, díky čemuž se lze vyvarovat provozním komplikacím kolonových systémů. Příspěvek popisuje princip membránových kontaktorů ve vztahu k čištění odpadního plynu s obsahem těkavých organických látek a experimentální ověření tohoto principu na laboratorním zařízení, kde byl použit membránový modul tvořený svazkem polypropylenových dutých vláken. Experimenty byly realizovány pro favorizované organické rozpouštědlo bis(2-ethylhexyl) adipát a modelovým zástupcem VOCs byl toluen. V tomto uspořádání bylo dosaženo maximální účinnosti absorpce 70 %.

Klíčová slova: Membránové kontaktory, dutá vlákna, absorpce VOCs, toluen, bis(2-ethylhexyl) adipát, DEHA

Úvod

Těkavé organické látky (VOCs) jsou z odpadních plynů (OP) běžně odstraňovány jejich destrukcí (na oxidační jednotce či biofiltru), nebo se adsorbují na aktivní uhlí (AU).¹ Některé skupiny organické látky je však nežádoucí oxidačně destruovat kvůli možnému vzniku nebezpečných produktů oxidace nebo korozivních plynů. Biofiltry jsou zase limitovány jejich náročností na prostor a možnou toxicitou odstraňovaných látek vůči konsorciu organismů zajišťujících biodegradaci a u adsorpce se v případě vyšší teploty odpadního plynu a/nebo vysoké vlhkosti snižuje účinnost sorpce na AU. Obecně je ale v současné době adsorpce na AU nejčastěji aplikovanou metodou čištění OP s obsahem VOCs (v případě nemožnosti jejich přímé destrukce). Nevýhodou AU je však nutnost jeho regenerace a snižování sorpční kapacity s přibývajícím počtem sorpčních/regeneračních cyklů. Po určitém počtu regeneračních cyklů je proto navíc nutná obměna upotřebeného AU. Alternativou k adsorpci je potom absorpce VOCs do vhodného rozpouštědla. Využívá se přitom kolonových zařízení sloužících ke styku dvou fází (výplňové nebo zkrápěné kolony), kde dochází k jejich intenzivnímu styku. Tento způsob kontaktu fází však provází některé procesní potíže v podobě pění, přeplňování nebo vzniku preferenčních toků.² Alternativou ke kolonovým zařízením jsou membránové kontaktory (MK).³

Hlavním prvkem MK je porézní membrána sloužící zde jako pasivní bariéra, v jejích pórech dochází ke styku fází, kdy hnací silou mezifázového přestupu je koncentrační gradient.² Takto je zajištěn hmotnostní tok mezi dvěma fázemi (plyn/kapalina, kapalina/kapalina) bez jejich vzájemného smíchání, díky čemuž lze provádět všechny tradiční operace založené na principu fázové rovnováhy (stripování, absorpce nebo extrakce), a zároveň se lze vyvarovat procesních nedostatků kolonových systémů (pění, přeplňování, vznik preferenčních toků). Metoda MK v uspořádání absorpce plynu do kapaliny

byla od dob prvního návrhu⁴ úspěšně vyzkoušena k zachytu VOCs,³ ale také CO₂, SO₂, H₂S, NH₃ z odpadního plynu nebo směsi s dusíkem či vzduchem.⁵⁻⁷ Úspěšně byla také aplikována k čištění zemního plynu, kdy byl zkoumán potenciál MK při dělení směsi CH₄/CO₂.⁸

Hmotnostní tok látek je v technologii MK zajištěn difuzí látek přes membránu, proto musí být v případě membránové absorpce věnována pozornost výběru absorpčního rozpouštědla, které by mělo mít co největší afinitu k odstraňované látce. Literatura uvádí několik příkladů, např. Rui et al.⁹ použil rozpouštědlo N-formylmorpholine k odstranění látek na bázi VOCs ze směsi C₆H₆/N₂ v uspořádání polypropylenové duto-vlákněné membránové absorpce. Dosáhli účinnosti odstranění až 97,9 %.

Tým amerických autorů Majumdar et al.¹⁰ popisuje pilotní jednotku založenou na membránové absorpci VOCs instalovanou na malou lakovnu. Při použití silikonového oleje jako rozpouštědla dosáhli úspěšnosti odstranění VOCs až 95 %. Poddar et al.³ absorboval VOCs (acetón, methylen chlorid, toluen a methanol) do silikonového nebo minerálního oleje. Nesoustředili se na maximální účinnost, ale porovnávali prediktivní schopnost svého modelu s reálně naměřenými daty. Nicméně z článku vyplývá vysoká míra afinity obou použitých rozpouštědel. Další vhodná rozpouštědla předkládají Hemyes et al.¹¹, který prováděl absorpci toluenu v uspořádání spodem probublávané absorpční kolony. Jako absorpční rozpouštědla používal glykoly, adipáty, ftaláty a silikonové oleje. Nejvyšší účinnosti absorpce pro toluen vykazoval bis(2-ethylhexyl) adipát (DEHA). V minulosti také na pracovišti autorů probíhaly experimenty s absorpcí par POPs do vybraných rozpouštědel, mezi nimiž byl DEHA zastoupen.¹²

Kromě vhodného absorpčního rozpouštědla je také nutné zvolit vhodnou membránu s ohledem na plánované chemické zatížení materiálu. Polymerové membrány pro účely MK jsou dnes preferenčně vyráběny ze tří materiálů: polypropylen (PP), polytetrafluoretylen (PTFE) nebo polyvinylidenfluorid (PVDF). Nejčastěji jsou používány ty z PP s ohledem na jejich nízkou cenu a vynikající odolnosti vůči rozpouštědlům. PTFE membrány vykazují taktéž velmi dobrou chemickou odolnost a navíc vysokou tepelnou stabilitu, oproti PP jsou ale dražší. PVDF polymer je rozpustný v aprotických rozpouštědlech, jako např. dimethylformamid (DMF), jinak ale vykazuje taktéž dobrou chemickou odolnost a tepelnou stabilitu.¹³ Membrány lze ale vyrobit také z anorganických materiálů, které mají tu výhodu, že jsou chemicky odolnější a stálejší než polymerové, například skleněná vlákna, zeolity nebo uhlíkatá vlákna. Jejich nevýhodou, oproti polymerovým membránám, je ale vyšší cena. Membrány mohou být plošné nebo tvořené svazky dutých vláken. Pro účely membránové absorpce jsou nejčastěji používány svazky dutých vláken.

Předmětem řady badatelských aktivit jsou možné inovace v technologickém uspořádání. Například Poddar et al.¹⁴ ve svém článku popisují možnosti absorpce a současné regenerace absorpčního rozpouštědla v jednom modulu. Dále také ve svém článku porovnávají protiproudé a kolmé uspořádání styku obou fází a docházejí k závěru, že kolmý styk fází je z hlediska mezifázového hmotnostního toku výhodnější. Velmi důležitým parametrem při provozování MK je tlakový rozdíl na obou stranách membrány, který nesmí přesáhnout kritickou hodnotu (tzv. průrazový tlak). Jinak dojde buď k protékání kapaliny do prostoru plynu, nebo naopak k pronikání plynu do prostoru kapaliny.¹³

V prostředí ČR se zatím jedná o technologii, která nemá širší uplatnění, zejména protože jsou nedostatečně ověřeny provozní možnosti takových jednotek pro konkrétní aplikace. V příspěvku je proto představen laboratorní experiment k ověření technologie MK při čištění odpadních plynů s obsahem VOCs.

Experimentální část

Pro laboratorní experimenty byl za modelový kontaminant zvolen toluen, a to z důvodů dobré analytické stanovitelnosti, ale také kvůli možnosti porovnání výsledků absorpce s jinými autory, kteří s toluenem často experimentují. Toluén byl absorbován do absorpčního rozpouštědla DEHA, které má vysokou afinitu pro VOCs a které bylo vybráno na základě literární rešerše. Stěžejním prvkem celého zařízení byl vlastní membránový modul umožňující protiproudé nebo souprroudé uspořádání styku dvou fází, který na zakázku vyrobila firma ZENA membranes (tabulka 1).

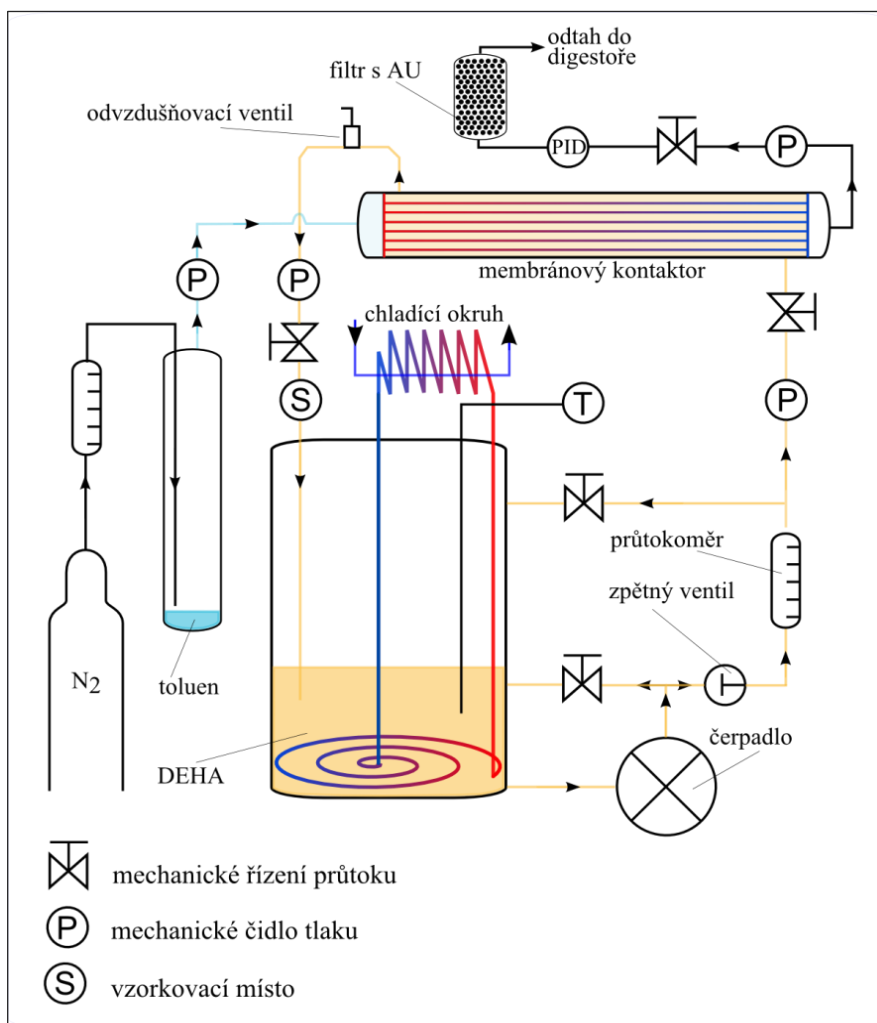
Tabulka 1: Technické parametry membránového kontaktoru ZENA membranes

Materiál housingu	PVC-U
Materiál vláken	PP
Počet vláken (N)	1400
Pevnost v tahu 1 vlákna	2 N
Délka vláken	170 mm
Vnější průměr 1 vlákna	$290 \pm 10 \mu\text{m}$
Šířka 1 vlákna	$33 \pm 3 \mu\text{m}$
Velikost pórů	$0,1 \pm 0,05 \mu\text{m}$
Porozita	$50 \pm 4 \%$
Celková plocha (N) vláken	$0,22 \text{ m}^2$

Zařízení bylo sestaveno z běžného laboratorního skla a mosazných dílů. Flexibilní spojení jednotlivých součástí bylo zajištěno chemicky odolnými hadicemi Tygon R3603. Laboratorní zařízení sestávalo z chlazené zásobní nádoby s absorpčním rozpouštědlem napojené na čerpadlo viskózních kapalin Piusi Viscomat. Čerpadlo bylo na výstupu děleno na dva proudy, z nichž jeden zajišťoval obtok čerpadla zpět do zásobní nádoby a druhý vedl přes regulační otočný prvek do membrány. Průtok kapaliny byl realizován odspodu po vnější straně vláken membrány směrem nahoru, kde byl zaústěn přes regulátor tlaku a průtokoměr zpět do zásobní nádoby. Protiproudě byl do vnitřku vláken přiváděn proud dusíku ze zásobní lahve uměle kontaminovaný toluenem. Cílená kontaminace byla realizována probubláváním toluenu proudem dusíku a množství vystřipovaného toluenu bylo určeno gravimetricky. Průtok plynu byl měřen na vstupu plynu do aparatury. Na výstupu plynu z membránového modulu byla regulace průtoku a tlaku plynu. Za regulátorem byl plyn vyveden do rezervní láhve na záchyt absorpční kapaliny v případě průrazu vláken. Ze zásobní láhve plyn odcházel přes PID detektor zajišťující online monitoring účinnosti absorpce do filtru s aktivním uhlím a následně byl zaústěn do odtahu digestoře. Kritickým parametrem provozování membránových kontaktorů je tlak, ten byl proto sledován na několika místech aparatury, viz obrázek 1.

Vlastní experimenty byly realizovány tak, že do zásobního tanku bylo na začátku série experimentů nadávkováno 1,5 l DEHA, následně byly zváženy části aparatury důležité k vyhodnocení experimentů (zásobní tank toluenu a rezervní zásoba), po zvážení a jejich zpětném zapojení do aparatury byl odebrán vzorek ze zásobní nádoby ke vstupní analýze. V tuto chvíli bylo zařízení připraveno k provozu. Uvedením čerpadla do provozu a postupným snižováním průtoku na obtoku čerpadla byl postupně vytvářen tlak v okruhu s membránovým kontaktem. Proti němu byl navyšován tlak plynného proudu utahováním zpětného regulačního ventilu. Takto byly nastaveny tlakové a průtokové parametry laboratorního zařízení, které bylo následně provozováno po definovaný čas.

V průběhu provozu byly zaznamenávány všechny měřené veličiny (tlak, teplota, průtok, odezva PID). Po uplynutí definované doby byl postupně snížen tlak a zařízení bylo odstaveno, následovalo vážení zásobního tanku toluenu a rezervní nádoby. Dále byl odebrán vzorek absorpčního rozpouštědla ze zásobní nádoby k výstupní analýze. V tomto režimu bylo zařízení provozováno po několik hodin.



Obrázek 1: Schéma experimentálního zařízení

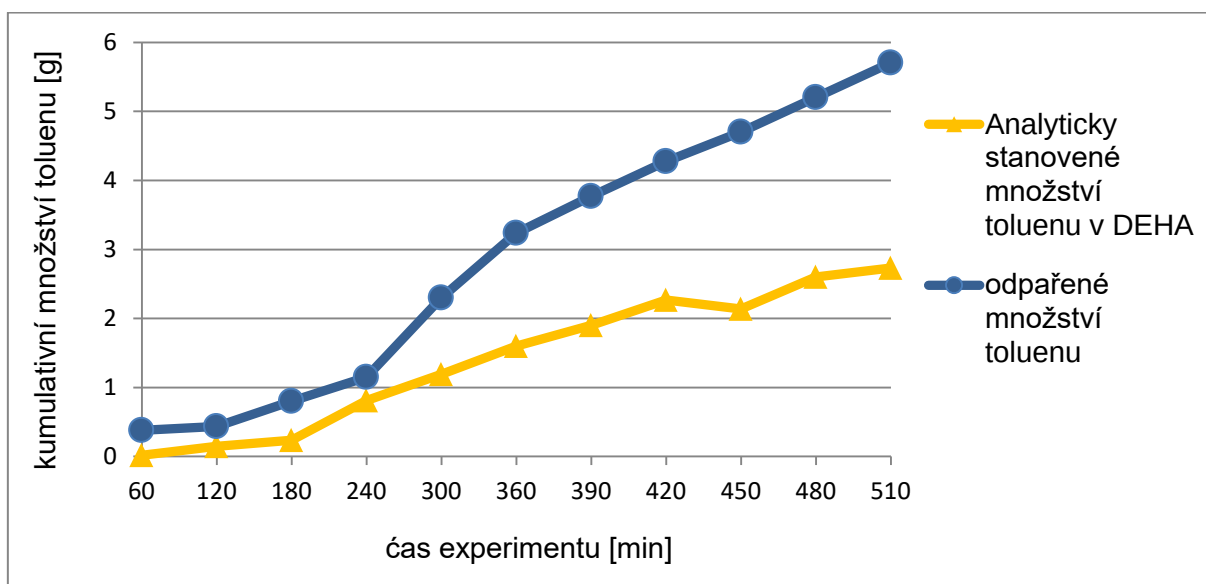
Experimenty byly hodnoceny z hlediska průběhu procesu a účinnosti absorpce, která byla vypočtena jako podíl odpařeného toluenu a toluenu zachyceného v absorpčním rozpouštědle. Proces absorpce byl veden v semi-kontinuálním režimu, dokud nedošlo k úplnému nasycení rozpouštědla. Z odebraných vzorků byl odebrán alikvótní podíl, který se následně rozpustil v hexanu. Hexanový extrakt byl analyzován na plynovém chromatografu DANI Master (GC-FID).

Výsledky a diskuse

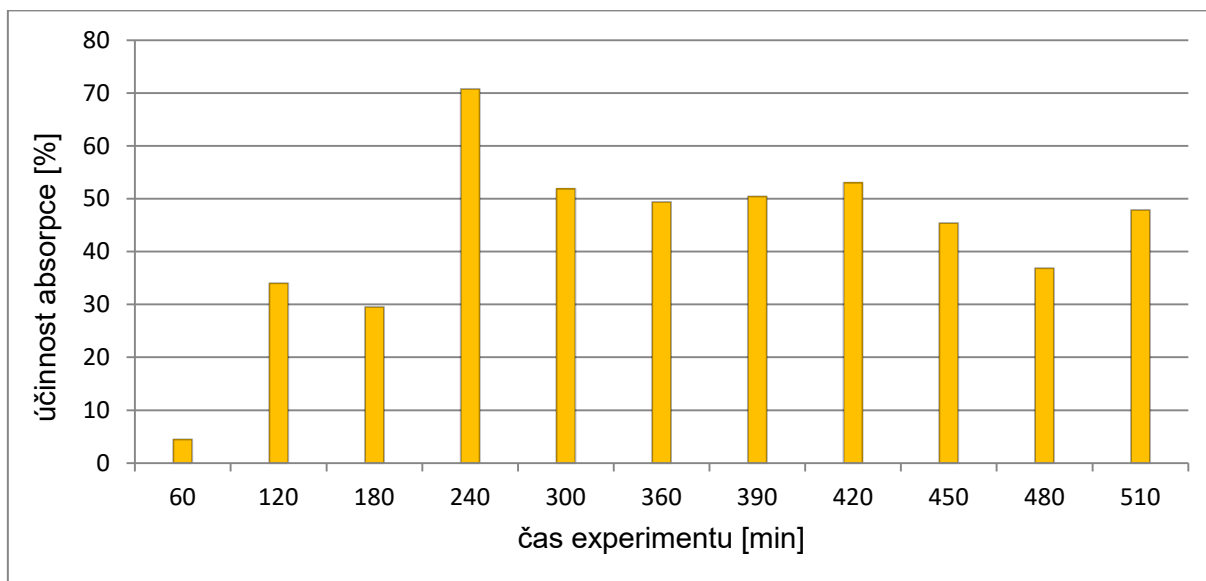
Nejprve jsou uvedena data kumulativního množství odparu toluenu za celou dobu experimentu společně s kumulativním množstvím toluenu absorbovaného dle analýzy v DEHA (obrázek 2). Z grafu na obrázku je patrný narůstající rozdíl mezi celkovým odpařeným množstvím toluenu a množstvím analyticky stanoveným. Během první hodiny byly vzorky odebrány vždy po patnácti minutách, ale až po hodině bylo dosaženo analyticky významného výsledku (dostatečně překročena mez stanovitelnosti). Po první hodině experimentu je patrný rozdíl mezi odpařeným a nalezeným množstvím toluenu. Ani po přičtení dat z PID, který kontinuálně analyzoval emise na výstupu plynného proudu, nelze tento rozdíl vysvětlit tak, že jde o nízkou účinnost absorpce. Tento rozdíl činil necelých 0,2 g toluenu a významně se neměnil po dobu prvních 240 minut, což by naznačovalo, spíše než nízkou účinnost absorpce, na systematickou chybu v provedení experimentu nebo analytického stanovení. Jednou z příčin mohl být sekundární odpar absorbovaného toluenu do parní fáze v zásobní nádrži s DEHA. Po 240 minutách se začal tento rozdíl postupně zvětšovat, což mohlo být způsobeno odpadním teplem čerpadla, které ohřívalo adsorpční kapalinu, a již absorbovaný toluen se mohl začít z kapaliny uvolňovat vlivem zvýšené teploty do parní fáze nad kapalinou. Ke snížení tohoto vlivu byl proto zaveden prvek aktivního chlazení

absorpční kapaliny. Regulovat teplotu se však dařilo stále nedostatečně, bylo proto přistoupeno také ke změně režimu provozu, kdy vždy po dosažení určité teploty absorpční kapaliny bylo přistoupeno k technologické odstávce zařízení, dokud kapalina nezchladla pod 20 °C.

I přes tato opatření se rozdíl mezi odpařeným a analyticky stanoveným množstvím toluenu neustále zvětšoval. Další možností je, že tento rozdíl souvisí s tím, že kapalina byla pro dané podmínky již nasycena, čímž se snížil gradient pro přestup toluenu z plynného proudu do již částečně nasycené kapaliny. Provozem zařízení byl navíc již absorbovaný toluen z kapaliny uvolňován dílem zvýšenou teplotou a dílem také kvůli stripování toluenu, kdy vlivem obtoku čerpadla docházelo k rychlému míchání a provzdušňování zásobní kapaliny. V čase 420 minut potom nastává částečný pokles doposud vzrůstajícího trendu kumulativního množství toluenu v DEHA. V této době se však také začaly zvětšovat nejistoty analytického stanovení. V čase 510 minut byl proto experiment ukončen. Hlavním sledovaným parametrem procesu byla účinnost absorpce par toluenu do DEHA. Graf účinnosti absorpce pro jednotlivé časové úseky je uveden na následujícím obrázku (obrázek 3).



Obrázek 2: Kumulativní množství toluenu



Obrázek 3: Účinnost absorpce par toluenu do DEHA pro dílčí experimenty

Z grafu účinnosti je patrné rozkolísání hodnot v prvních 240 minutách, poté následuje relativně neměnná účinnost pro jednotlivé kroky až do doby 420 minut. V rozmezí 300 – 450 minut se účinnost

absorpce pro jednotlivé časové úseky pohybovala v průměru kolem hodnoty 50 %. Nejnižší byla účinnost zpočátku procesu, kdy byla absolutní čísla stále relativně nízká a mohla se ve zvýšené míře projevit systematická nejistota analytického stanovení. Nejvyšší účinnost absorpce byla zaznamenána v intervalu 180 - 240 minut a dosáhla hodnoty 70 %. Oproti tomu Poddar et al.³ dosáhl ve svých experimentech účinnosti absorpce pro toluen až 99 %, nicméně oproti experimentu popsáném v tomto článku používal vždy čerstvé rozpouštědlo, čímž byl zajištěn po celou dobu experimentu maximální koncentrační gradient.

Ve 450. minutě nastává mírná rozkolísanost účinnosti, což koresponduje s předchozím grafem (obrázek 2) a lze se opět opřít o tvrzení zvětšující se nejistoty analytického stanovení.

Závěr

K ověření technologie membránového kontaktoru pro účely čištění odpadního plynu s obsahem VOCs bylo k experimentům na základě literární rešerše vybráno absorpční rozpouštědlo bis(2-ethylhexyl) adipát, do kterého byl absorbován dusík uměle kontaminovaný toluenem. V průběhu optimalizace laboratorního zařízení bylo rozhodnuto provozovat membránový kontaktor v režimu, kdy absorpční kapalina obtéká po vnější straně vláken a proud dusíku s toluenem protéká protiproudě tubulární stranou vláken. V tomto uspořádání membránového kontaktoru a se zvolenými látkami bylo dosaženo účinnosti absorpce maximálně 70 %, průměrně však okolo 50 %. S ohledem na všechny technické nedostatky aparatury, které se ukázaly při jejím provozování, se jedná o relativně slibné výsledky. Po technické stránce jsou nejslabším místem laboratorního zařízení mechanické ovládací a měřicí prvky, dále potom zahřívání absorpční kapaliny od čerpadla a obtížně nastavitelné stejné výchozí podmínky experimentů mezi dílčími experimenty.

Největší potenciál ke zlepšení experimentálního zařízení proto vidí kolektiv řešitelů zejména ve vylepšení ovládacích, měřicích a regulačních mechanismů implementací elektronických součástek a změně designu čerpání absorpční kapaliny. Pro přenos výsledků do praxe je však ještě zapotřebí dalšího výzkumu se zaměřením na zvýšení účinnosti absorpce, například regenerací rozpouštědla nebo zařazením více kontaktorů do série a dále rozšíření poznatků o finanční nákladovost technologie membránových kontaktorů.

Poděkování

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 20-SVV/2016)

Literatura

1. Khan, F.I. and A.K. Ghoshal, *Removal of volatile organic compounds from polluted air*. Journal of loss prevention in the process industries, 2000. **13**(6): p. 527 – 545.
2. Gabelman, A. and S.-T. Hwang, *Hollow fiber membrane contactors*. Journal of Membrane Science, 1999. **159**(1): p. 61 – 106.
3. Poddar, T.K., S. Majumdar, and K.K. Sirkar, *Membrane-based absorption of VOCs from a gas stream*. AIChE journal, 1996. **42**(11): p. 3267 – 3282.
4. Qi, Z. and E. Cussler, *Microporous hollow fibers for gas absorption: II. Mass transfer across the membrane*. Journal of Membrane Science, 1985. **23**(3): p. 333 – 345.
5. Klaassen, R., P. Feron, and A. Jansen, *Membrane contactor applications*. Desalination, 2008. **224**(1 – 3): p. 81 – 87.
6. Kosaraju, P., et al., *Hollow Fiber Membrane Contactor Based CO₂ Absorption– Stripping Using Novel Solvents and Membranes*. Industrial & engineering chemistry research, 2005. **44**(5): p. 1250 – 1258.
7. Karoor, S. and K.K. Sirkar, *Gas absorption studies in microporous hollow fiber membrane modules*. Industrial & engineering chemistry research, 1993. **32**(4): p. 674 – 684.

8. Cai, J.J., K. Hawboldt, and M.A. Abdi, *Contaminant removal from natural gas using dual hollow fiber membrane contactors*. Journal of membrane science, 2012. **397**: p. 9 – 16.
9. Rui, L., et al., *Reduction of VOC emissions by a membrane-based gas absorption process*. Journal of Environmental Sciences, 2009. **21**(8): p. 1096 – 1102.
10. Majumdar, S., et al., *A pilot-scale demonstration of a membrane-based absorption-stripping process for removal and recovery of volatile organic compounds*. Environmental progress, 2001. **20**(1): p. 27 – 35.
11. Heymes, F., et al., *A new efficient absorption liquid to treat exhaust air loaded with toluene*. Chemical Engineering Journal, 2006. **115**(3): p. 225 – 231.
12. Durďák Václav, K.J., Hendrych Jiří, Randula Daniel. , *Absorpce par POPs vzniklých procesem termické desorpce do organického rozpouštědla*, in *Odpadové fórum*. 2015: Hustopeče u Brna.
13. Drioli, E., E. Curcio, and G. Di Profio, *State of the art and recent progresses in membrane contactors*. Chemical Engineering Research and Design, 2005. **83**(3): p. 223 – 233.
14. Poddar, T.K., S. Majumdar, and K.K. Sirkar, *Removal of VOCs from air by membrane-based absorption and stripping*. Journal of Membrane Science, 1996. **120**(2): p. 221 – 237.

Membrane contactors for absorption of volatile organic compounds from a waste gas

Václav DURĎÁK, Jiří KROUŽEK, Jiří HENDRYCH, Petra KUBÍNOVÁ

UCT Prague, Faculty of Environmental Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic
e-mail: durdakv@vscht.cz

Summary

Volatile Organic Compounds (VOCs) are one of the main sources of photochemical reaction in the atmosphere which has impact on human health. Anthropogenic sources of VOCs are waste gases emitted especially from chemical, petrochemical, and allied industries. Therefore, these waste gases have to be effectively purified from VOCs. VOCs can be removed from waste gases by: a direct destruction (oxidation/biofiltration), an active carbon adsorption or an absorption into suitable solvent. Nevertheless, some of the VOCs are undesirable to destroy (formation of more dangerous forms/loss of expensive compounds) and active carbon technology is limited in the case of hot and/or wet gases. Hence, absorption technology is effective, but in the case of column devices (tricked/packed) it has limitation (foaming, overfilling, formatting of preferential flows), therefore this technology is not being used often. However, column devices can be replaced by membrane contactors (MC), which is technology of two phases in contact without mixing each other (non-dispersive), thus avoiding the operational complications of column systems. Accordingly, we used MC technology to purify a stream of nitrogen enriched with toluene. Toluene was absorbed into DEHA in laboratory apparatus consisted of polypropylene hollow fiber membrane module. In this arrangement, we have achieved a maximum absorption efficiency of 70 %.

Key words: Membrane contactors, hollow fibers, VOCs absorption, Toluene, Bis (2-ethylhexyl) adipate, DEHA

Matematický model poloprovozního reaktoru pro odstranění VOC

Vladimír BRUMMER¹, Pavel LEŠTINSKÝ², David JECHA¹

¹ Ústav procesního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně, Technická 2896/2, 616 69 Brno, Česká republika; e-mail: brummer@fme.vutbr.cz

² Institut environmentálních technologií, VŠB – TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika

Souhrn

Pro poloprovozní experimentální jednotku na katalytickou oxidaci VOC byl vytvořen matematický model reaktoru uvažující změnu složení a vlastností plynu vlivem oxidačních reakcí, nárůst teploty vlivem oxidačních reakcí a její pokles vlivem tepelných ztrát a dále změnu tlaku vlivem tlakových ztrát na sypaném katalytickém loži. V případě dostupnosti informací o katalyzátoru a kinetických dat pro oxidaci VOC je možné použít tento model pro návrh množství katalyzátoru a technologický návrh katalytického lože.

Klíčová slova: VOC, katalytická oxidace, kinetika, katalyzátor, poloprovozní jednotka, model

Úvod

Emise těkavých organických látek (VOC) vznikají obvykle v rámci zpracování surovin v chemických závodech, při práci s laky, barvami a obecně s rozpouštědly. Výskyt VOC v odplynech je nutno v těchto technologiích redukovat tak, aby byly splněny emisní limity pro vypuštění do atmosféry. Katalytická oxidace je metodou, kterou je možné dosáhnout úspor v podobě spalovaného paliva v porovnání s termickou oxidací, neboť použitím vhodného katalyzátoru pro oxidaci VOC dochází k výraznému snížení teploty rozkladného procesu.

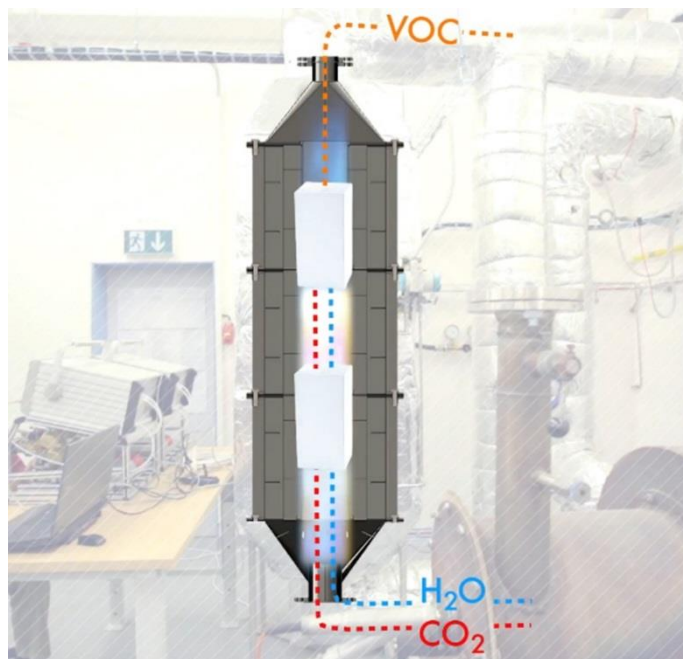
Pro stanovení velikosti katalytické náplně v reaktoru se v praxi často vychází z doporučených hodnot objemového zatížení katalyzátoru (prostorových rychlostí), které poskytuje dodavatel katalyzátoru na základě svých vlastních laboratorních kinetických experimentů.

Pro jednoduché modelování katalytické oxidace je vhodné použít model trubkového adiabatického nebo neizotermního reaktoru s pístovým tokem. Použití kinetického modelu oproti prostorové rychlosti nám dovoluje výpočet složení reakční směsi v jednotlivých místech reaktoru při různých podmínkách, na druhou stranu vyžaduje zvolení vhodného tvaru rychlostní rovnice a znalost kinetických dat (aktivační energie, předexponenciální faktor, řád reakce).

Reakce katalytické oxidace uhlovodíků jsou často popisovány rychlostní rovnicí 1. řádu pro nevratnou reakci (Theodore, 2008). Nicméně pokud je k dispozici vhodný laboratorní reaktor pro měření, je možné řád reakce upřesnit a získat kinetická data v ucelené formě: řád reakce pro VOC, předexponenciální faktor, aktivační energie.

Cílem práce bylo vytvořit model, který slouží pro popis katalytické oxidace VOC v postaveném poloprovozním zařízení, viz obr. 1, a pro zvolené VOC (toluen, etanol, aceton) a metan.

Vytvořený model tedy slouží jako pomocný a směrodatný nástroj pro návrh plně provozní aplikace katalytické oxidace VOC. Testování katalytické oxidace na poloprovozní jednotce před samotným projektem a instalací reaktoru v provozu vede k minimalizaci rizika investice do této technologie, nebo minimálně k úspoře času při optimalizaci provozu takového zařízení.

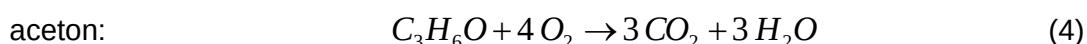
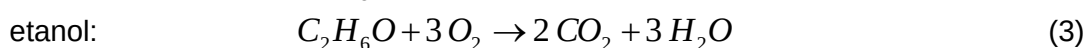
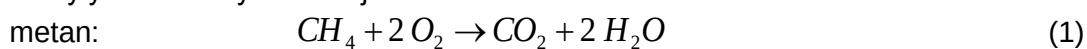


Obrázek 1: Průřez poloprovozním reaktorem pro katalytickou oxidaci VOC

Popis matematického modelu

Vyjádření reakční rychlosti, látková a energetická bilance

Byly uvažovány následující oxidační reakce:



Pro model byl použit mocninový typ rychlostní rovnice. Vliv teploty na reakční rychlost je vyjádřen pomocí rychlostní konstanty, kterou můžeme vypočítat pomocí Arrheniovy rovnice:

$$k_a = A_a \cdot e^{-\frac{E_{A_a}}{RT}} \quad (5)$$

Stupeň konverze lze vyjádřit jako podíl zreagovaného látkového množství zvolené klíčové složky (VOC) k původnímu látkovému množství této složky:

$$\chi_a = \frac{C_{a0} - C_a}{C_{a0}} \quad (6)$$

Pokud vyjádříme reakční rychlost v závislosti na parciálních tlacích jednotlivých reaktantů, můžeme použít vztah:

$$r_a = k_a \cdot p_a^n \cdot p_b^m \quad (7)$$

Uvažováním prvního řádu u VOC a nultého řádu u kyslíku (Theodore, 2008), můžeme rovnici (7) upravit na tvar, který odpovídá reakční rychlost monomolekulární nevratné reakce:

$$r_a = k_a \cdot y_a \cdot p \quad (8)$$

Oxidační reakce jsou posuzovány jako reakce nevratné, proto vliv termodynamické rovnováhy na reakční rychlost byl zanedbán.

Pro vstupní data (složení a průtok plynu, vstupní teplota a tlak v reaktoru, množství katalyzátoru apod.) byla použita experimentálně naměřená data z poloprovozní jednotky na obrázku 1. Vstupní data jsou shrnuta v tabulce 1.

Poloprovozní jednotka nemůže být použita pro získání kinetických dat pro použité katalyzátory a sledované těkavé organické látky zejména z důvodu jejího měřítka (Brummer et al., 2016). Proto byla snaha o získání kinetických dat z literatury pro katalyzátory podobného typu, aktivních složek, množství aktivní složky, sledované VOC a mocninový typ modelu. Kinetická data jsou v literatuře uváděna s různými jednotkami, proto bylo nutno konstanty rozměrově sjednotit. Naneštěstí se obvykle v publikované literatuře nepovede dohledat kinetická data přímo pro testovaný katalyzátor a zároveň je výpočet velice citlivý na zadaná kinetická data, takže získané výsledky se budou pravděpodobně od výsledků získaných experimentem značně lišit a validace modelu je tímto ztížena. Získaná kinetická data z literatury jsou shrnuta pro toluen v tabulce 2.

Tabulka 1: Experimentálně získaná data použita jako vstupní data pro model

EXPERIMENT			
Složení plynu (molární zlomky) y_0	toluen	0,0019	[-]
	CO ₂	0,0474	[-]
	CO	0,0000	[-]
	O ₂	0,1360	[-]
	H ₂ O	0,0100	[-]
	N ₂	zbytek	[-]
Katalyzátor (sypaný - kuličky)			
EnviCat 55068 SPH 4-6 mm (Pt/Al ₂ O ₃ , CeO ₂)			
Celková hmotnost katalyzátoru		w_cat_max	0,675 [kg]
Průtok plynu (0 °C, 101 325 Pa)		V _N	24,3 [m ³ /h]

Tabulka 2: Kinetické data získané z literatury pro katalytickou oxidaci toluenu

Předexponenciální faktor A	Aktivační energie E_a	Katalyzátor	Reference
$[mol \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1} \cdot kg_{cat}^{-1}]$	$[J \cdot mol^{-1}]$		
-	75 500	Pt/Al ₂ O ₃	(Radic et al., 2004)
14,08	88 000	Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Bi ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	(Masui et al. 2010)
47,42	62 000	Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Bi ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	(Masui et al. 2010)
5,57	42 000	Pt/CeO ₂ -ZrO ₂ -Bi ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	(Masui et al. 2010)
0,03307	99 600	Pt/Al ₂ O ₃	(Ordóñez et al., 2002)

Látková bilance klíčové složky v diferenciálním hmotnostním elementu lože katalyzátoru bude:

$$\frac{dn_a}{dW} = r_a \quad [mol \cdot s^{-1} \cdot kg_{cat}^{-1}] \quad (9)$$

Energetická bilance a fyzikálně-chemické vlastnosti plynů

Změna reakční entalpie při chemických reakcích se řídí podle Hessova zákona:

$$(\Delta H_T^0)_r = \sum_{\text{produkty}} \varphi_i \cdot (\Delta H_T^0)_f - \sum_{\text{reaktanty}} \varphi_i \cdot (\Delta H_T^0)_f \quad (10)$$

Teplotní závislost změny standardní reakční entalpie je vyjádřena Kirchhoffovým zákonem, zde v integrálním tvaru:

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p \cdot dT \quad \rightarrow \quad \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_2} \Delta c_p \cdot dT \quad (11) \text{ a } (12)$$

Polynomické rozvoje c_p a jejich koeficienty byly získány pro jednotlivé složky z různých zdrojů (NIST, 2011), (Jelínek, 1986), (Riazi, 2005).

Získáme koeficienty rozvoje respektující stechiometrii reakce:

$$\Delta A = \sum_i \varphi_i \cdot A_i ; \Delta B = \sum_i \varphi_i \cdot B_i \dots \quad (13)$$

a rozdíl měrného tepla produktů a výchozích látek se bude rovnat (uveden příklad pro tvar c_p rozvoje ze zdroje (NIST, 2011)):

$$\Delta c_p = \Delta A + \Delta B \cdot T + \Delta C \cdot T^2 + \Delta D \cdot T^3 \quad (14)$$

Analogicky získáme rozdíl měrného tepla i pro jiné tvary polynomických rozvoje. Po integraci má rovnice pro výpočet standardní změny reakční entalpie tvar (analogicky bylo odvozeno pro jiné tvary c_p rozvoje):

$$(\Delta H_T^0)_r = (\Delta H_{298,15}^0)_r + \Delta A \cdot (T - 298,15) + \Delta B \cdot \frac{(T^2 - 298,15^2)}{2} + \Delta C \cdot \frac{(T^3 - 298,15^3)}{3} + \Delta D \cdot \frac{(T^4 - 298,15^4)}{4} \quad (15)$$

Entalpii složek plynu a entalpii plyné směsi získáme podle vztahů:

$$i_i = \int_{T_1}^{T_2} \Delta c_p \cdot dT \quad i_{sm} = \sum_i i_i \cdot y_i \quad (16) \text{ a } (17)$$

Proces katalytické oxidace vyžaduje pouze nízké tlaky (blízké atmosférickému tlaku), proto pro tyto pracovní podmínky je postačující použití stavové rovnice ideálního plynu:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (18)$$

Z rovnice ideálního plynu dostaneme vztah pro výpočet hustoty plynu:

$$\rho = \frac{p \cdot M_{r \text{ str}}}{R \cdot T} \quad (19)$$

Střední molekulová hmotnost plynu je definovaná jako:

$$M_{r \text{ str}} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot M_i \quad (20)$$

Pro potřeby výpočtu některých fyzikálně-chemických vlastností plynu (viskozita, tepelná vodivost, molekulová hmotnost, hustota apod.), byla použita směs složená pouze z majoritních inertních složek plynu (CO_2 , CO , H_2O s dopočtem N_2 do 100 %) bez složek, které se účastní reakce. Jejich koncentrace je zanedbatelná a na fyzikálně-chemické vlastnosti mají minimální vliv.

Pro výpočet viskozit složek plynu při dané teplotě byly z tabelovaných dat vytvořeny závislosti viskozit na teplotě ve tvaru:

$$\eta_{T,i} = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 \quad (21)$$

Viskozita směsi byla počítána podle vztahu:

$$\eta_T = \frac{1}{\sum \frac{y_i}{\eta_{T,i}}} \quad [\text{Pa.s}] \quad (22)$$

Pro výpočet tepelných vodivostí složek plynu při dané teplotě byly z tabelovaných dat vytvořeny závislosti tepelných vodivostí na teplotě ve tvaru:

$$\lambda_{T,i} = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 + D_i \cdot T^3 \quad (23)$$

Tepelná vodivost směsi byla počítána podle vztahu (Perry, 2008):

$$\lambda_T = \frac{\sum y_i \cdot \lambda_{T,i} \cdot M_i^{\frac{1}{3}}}{\sum y_i \cdot M_i^{\frac{1}{3}}} \quad (24)$$

Entalpická bilance hmotnostního elementu katalyzátoru dW uvažující ohřev směsi vlivem oxidačních reakcí má tvar:

$$\frac{dT_{r,i}}{dW} = \frac{\sum (-\Delta H_{r,a}(T) \cdot (-r_a))}{\sum (c_{p,i} \cdot n_i)} \quad [\text{K.kg}_{\text{cat}}^{-1}] \quad (25)$$

Pro výpočet tepelných a tlakových ztrát bylo nutno vypočítat další parametry plynu.

Reálný průtok plynu:

$$V_{\text{real}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} \quad [\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (26)$$

Rychlost plynu:

$$w = \frac{V_{\text{real}}}{A_{\text{reaktor}}} \quad [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (27)$$

Reynoldsovo číslo:

$$\text{Re} = \frac{d_{p,\text{cat}} \cdot w \cdot \rho}{\eta} \quad [-] \quad (28)$$

Pro výpočet korekce tepelných ztrát na délkovém elementu dl resp. plošném elementu dS byl uvažován rozdíl mezi teplotou stěny reaktoru a plynu $\Delta T = 10 \text{ K}$, teplota okolí $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ($298,15 \text{ K}$). Pro vedení a přestup tepla materiálem bylo uvažováno s $\lambda_{\text{ocel}} = 22 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, což je přibližná hodnota pro použitou ocel 1.4541 (Cr 18 % Ni 10,5 %) a tloušťkou plechu $d_{\text{ocel}} = 0,002 \text{ m}$ a dále s $\lambda_{\text{sibral}} = 0,095 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pro použitou izolaci Sibral o tloušťce $d_{\text{sibral}} = 0,03 \text{ m}$. Pro součinitel přestupu tepla pro vzduch byla zvolena hodnota $\alpha_{\text{air}} = 5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

Objemový element reaktoru pro integrační krok je:

$$dV = \frac{dw_{\text{cat}}}{\rho_{\text{cat,syp}}} \quad [\text{m}^3_{\text{cat}}] \quad (29)$$

Délkový element reaktoru:

$$dl = \frac{dV}{A_{\text{reaktor}}} \quad [\text{m}] \quad (30)$$

Plošný element reaktoru:

$$dS = 4 \cdot dl \cdot d_{reaktor} \text{ [m}^2\text{]} \quad (31)$$

Výpočet bezrozměrných kritérií pro výpočet součinitele přestupu tepla pro spaliny:

Prandtlovo číslo:

$$Pr = \frac{c_{p,kg} \cdot \eta}{\lambda_{T,spaliny}} \quad [-] \quad (32)$$

Grashofovo číslo:

$$Gr = \frac{d_{reaktor}^3 \cdot \rho^2 \cdot g \cdot \Delta T}{\eta^2 \cdot T} \quad [-] \quad (33)$$

Vzhledem k tomu, že se pohybujeme v oblasti laminárního proudění ($Re < 2300$), výpočet Nusseltova čísla závisí na tom, zda se uplatňuje volná konvekce. Pokud se volná konvekce významně uplatňuje ($Gr \cdot Pr > 2 \cdot 10^5$), tak se Nusseltovo číslo vypočte podle vztahu:

$$Nu = 0,74 \cdot (Re \cdot Pr)^2 \cdot 0,2 \cdot (Gr \cdot Pr)^{0,1} \quad (34)$$

Pokud se volná konvekce významně neuplatňuje, tak se Nusseltovo číslo vypočte podle vztahu:

$$Nu = 1,86 \cdot (Re \cdot Pr \cdot \frac{d_{reaktor}}{l_{reaktor}})^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{\eta}{\eta_w} \quad [-] \quad (35)$$

kde η_w je viskozita při teplotě stěny, hodnota poměru $\frac{\eta}{\eta_w}$ byla odhadnuta na 0,9.

Dále byl vypočítán součinitel přestupu tepla pro spaliny podle vztahu:

$$\alpha_{spaliny} = \frac{Nu \cdot \lambda_{spaliny}}{d_{reaktor}} \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (36)$$

Součinitel prostupu tepla byl počítán podle vztahu:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{spaliny}} + \frac{d_{ocel}}{\lambda_{ocel}} + \frac{d_{sibral}}{\lambda_{sibral}} + \frac{1}{\alpha_{vzduch}}} \quad [\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}] \quad (37)$$

Tepelné ztráty na délkovém elementu dl budou:

$$dQ_{ztráty} = (T - T_{okoli}) \cdot k \cdot dS \quad [\text{W}] \quad (38)$$

Byla spočítána teplota směsi po tepelných ztrátách:

$$T_{out} = - \left(\frac{dQ_{ztráty}}{m_{sm} \cdot c_{p,sm,kg}} - T \right) \cdot k \cdot dS \quad [\text{K}] \quad (39)$$

a pokles teploty díky tepelným ztrátám na krokovém elementu dW resp. dl nebo dS .

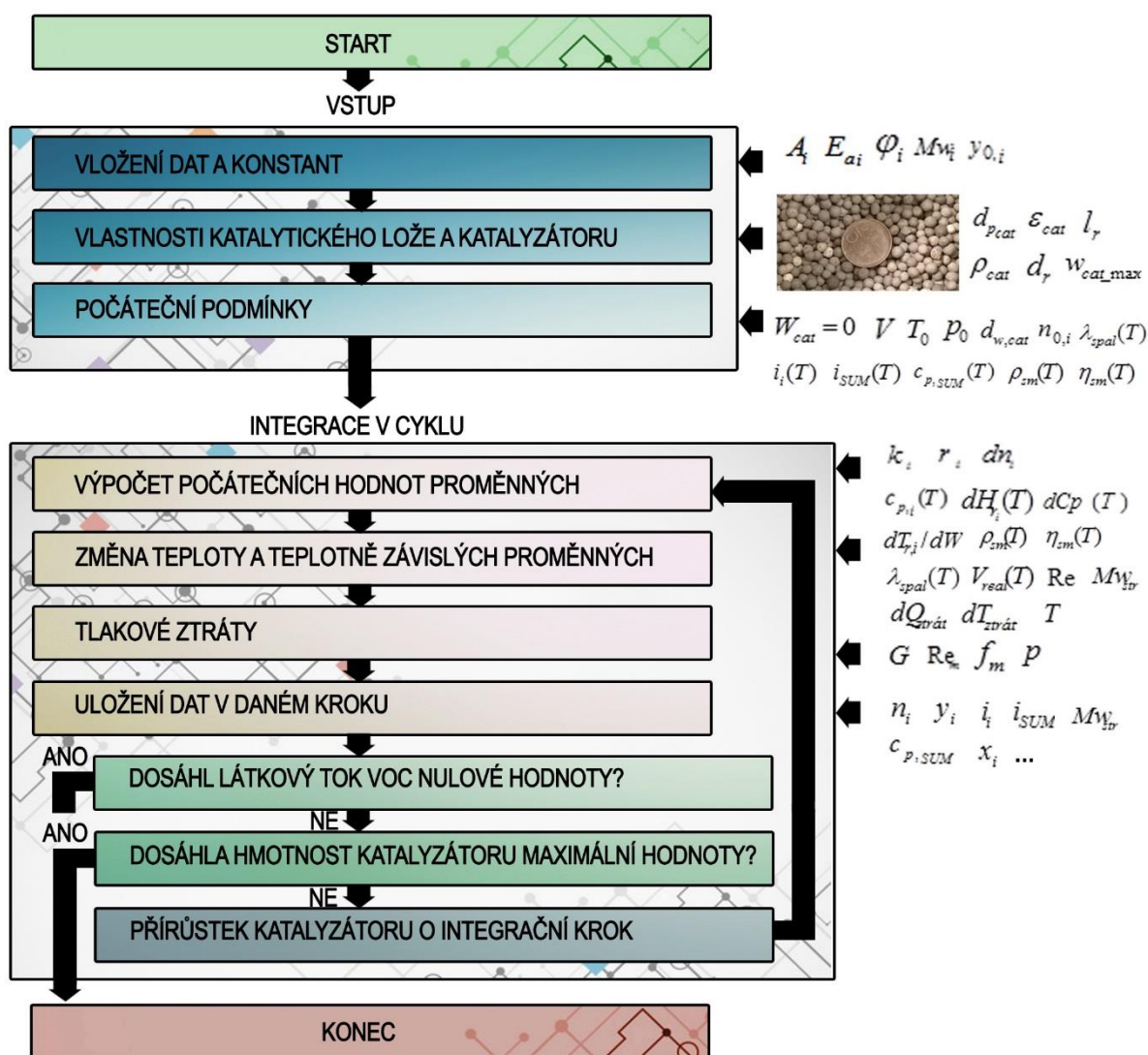
$$dT_{ztráty} = T - T_{out} \quad [\text{K}] \quad (40)$$

Reaktor je veden v podtlaku hnaním tlakového vzduchu ejektorem. Byly počítán přírůstek tlaku vlivem tlakových ztrát na sypaném katalytickém loži. Pro výpočet tlakových ztrát byl použit vztah podle Levy (Perry, 2008):

$$\frac{|\Delta p|}{L} = \frac{f_m \cdot 2 \cdot G^2 \cdot (1 - \varepsilon)^{3-n}}{D_p \cdot \rho \cdot \phi_s^{3-n} \cdot \varepsilon^3} \left[\frac{\text{Pa}}{\text{m}} \right] \quad (41)$$

Algoritmus vytvořeného modelu

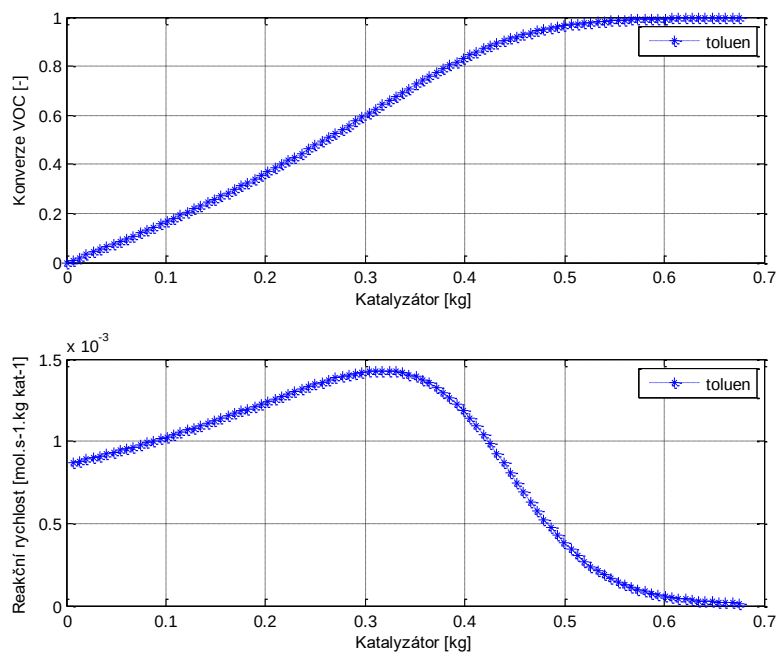
Model reaktoru byl vytvořen v programu Matlab (R2013a 8.1.0.604). V modelu byly diferenciální rovnice pro výpočet změny složení, teploty a tlaku řešeny numerickou integrací. Všechny teplotně závislé proměnné (hustota, viskozita, tepelné kapacity, tepelné vodivosti, entalpie...) byly počítány v každém kroku pro nově získanou teplotu respektující ohřev vlivem oxidačních reakcí a tepelné ztráty reaktoru. Postup výpočtu je zjednodušeně zobrazen na obrázku 2. Pokud látkové množství odstraňovaných látek v integračním kroku kleslo na nulu, byl iterační cyklus předčasně ukončen.



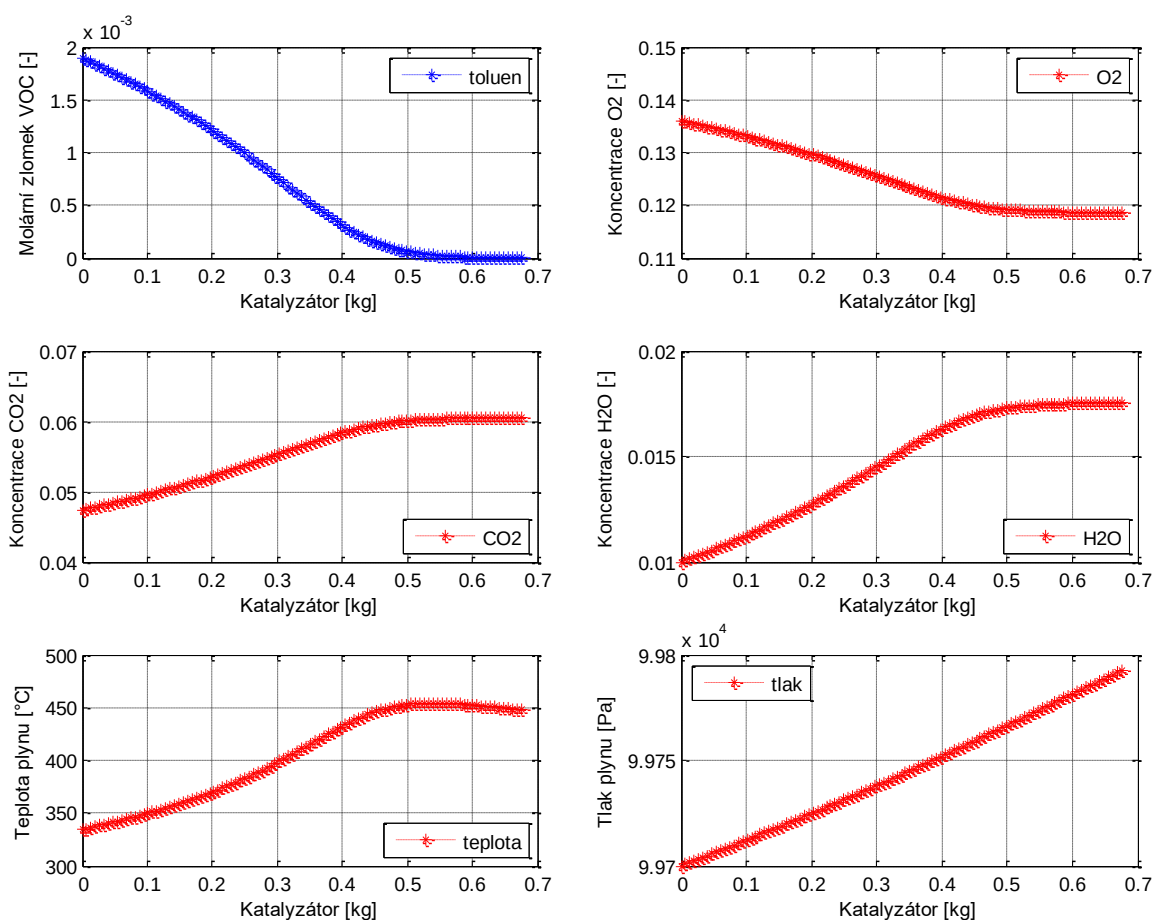
Obrázek 2: Zjednodušené zobrazení algoritmu vytvořeného modelu

Výsledky a diskuze

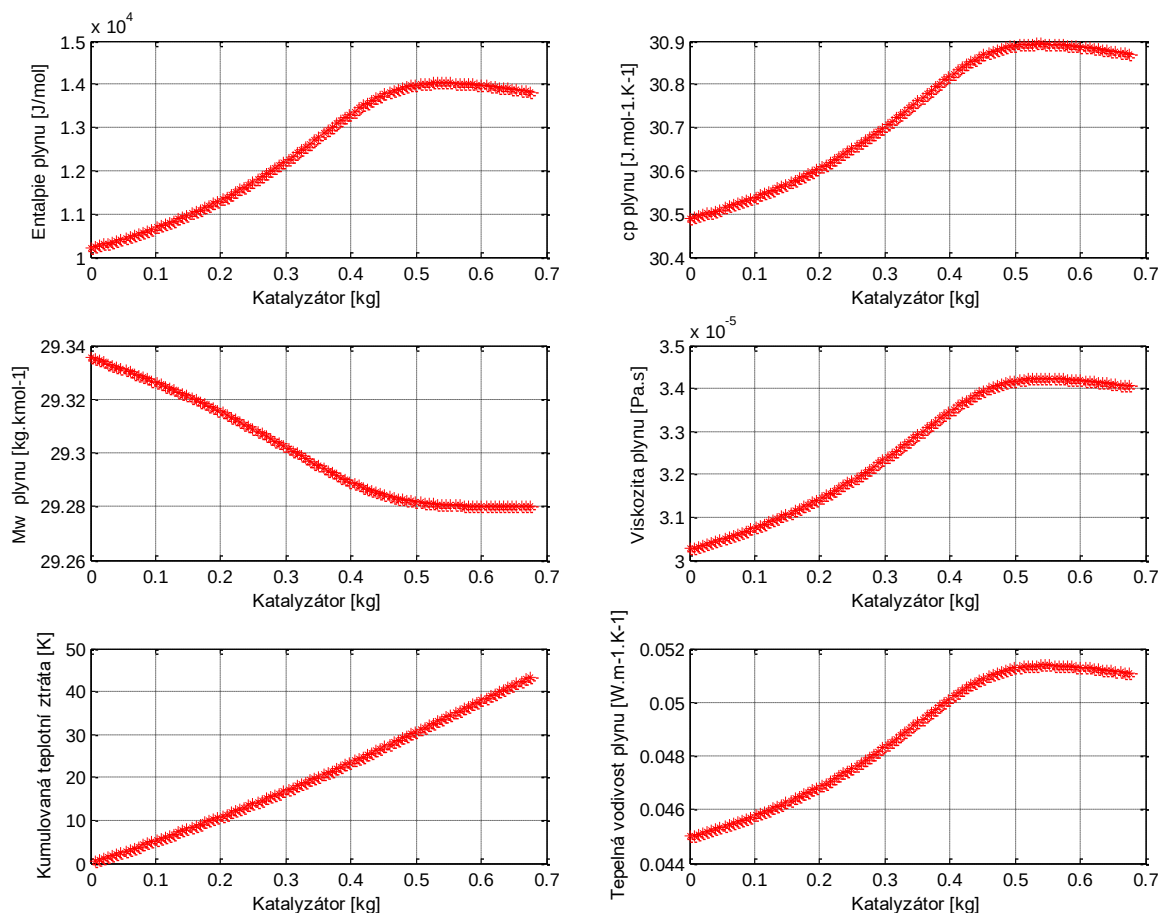
Byl vytvořen matematický model trubkového neizotermního reaktoru s pístovým tokem pro výpočet katalytické oxidace vybraných VOC. Data získaná z modelu byla porovnána s experimentálními údaji získanými na poloprovozní jednotce katalytické oxidace. Byla použita aktivační energie pro typ katalyzátoru se stejným nosičem i aktivní složkou podle (Radic et al., 2004). Výsledky modelu jsou ukázány na obrázcích 3, 4 a 5 pro toluen.



Obrázek 3: Průběh konverze a reakční rychlosti VOC v katalytickém loži – model



Obrázek 4: Průběh koncentrací složek plynu, teploty a tlaku – model



Obrázek 5: Průběh vlastností plynu a teplotních ztrát – model

Experimentálně naměřené parametry jako je konverze VOC, výstupní teplota a tlaková ztráta reaktoru byly porovnány s výstupy navrženého modelu reaktoru. Porovnání těchto parametrů je shrnuto v tabulce 3.

Tabulka 3: Porovnání vstupních a výstupních parametrů – model vs experiment

		EXPERIMENT				MODEL			
konverze VOC	x_a	0,9820	[-]			0,9986	[-]		
počáteční teplota	T_{IN}	334,8	[°C]	607,95	[K]	334,8	[°C]	607,95	[K]
výstupní teplota	T_{OUT}	440,0	[°C]	713,15	[K]	454,2	[°C]	727,35	[K]
		EXPERIMENT				MODEL			
počáteční tlak	p_0	99 700	[Pa]			99 700	[Pa]		
konečný tlak	p_{OUT}	99 849	[Pa]			99 792	[Pa]		
tlaková ztráta lože	dp	149	[Pa]			92	[Pa]		

Závěr

Byl navržen model pro adiabatický reaktor s pístovým toku plynu zahrnující i tepelné ztráty přes konstrukci reaktoru. Pro ověření správnosti modelu byly provedeny srovnávací experimenty. Experimentální podmínky (složení plynu, průtok, vstupní teplota a tlak do reaktoru) byly použity jako vstupní data výpočetního modelu. Výsledky pro katalytické spalování toluenu jsou v dobré shodě s naměřenými výsledky.

Výsledky pro modelované katalytické spalování toluenu jsou v dobré shodě s naměřenými výsledky. Konverze VOC vykazuje 2% odchylku, výstupní teplota 3% a tlaková ztráta lože je -62 %. Tlaková ztráta vytvořená ložem je ve sledovaném případě značně nízká (řádově 10^2 Pa), což souvisí s nízkou hmotností katalyzátoru v loži (0,675 kg). Lze se domnívat, že relativní odchylka tlakové ztráty bude nižší, pokud katalytickým ložem bude vygenerována vyšší tlaková ztráta, než ve sledovaném případě.

Pro model reaktoru v poloprovozním měřítku již není vhodné zanedbat tepelné ztráty konstrukcí reaktoru, protože by teploty získané z modelu bez uvažování tepelných ztrát byly značně nadhodnocené, což ovlivňuje samozřejmě i samotnou konverzi sledovaných VOC. V sledovaném případě by u modelu bez tepelných ztrát byla výstupní teplota nadhodnocena o 43 K.

Poděkování

Tento článek vznikl v rámci projektu LO1202 za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci Národního programu udržitelnosti I.

Literatura

THEODORE, Louis. *Air pollution control equipment calculations*. Hoboken, N.J.: John Wiley, c2008, xii, p. ISBN 978-047-0209-677.

NIST WebBook Chemie. NIST. *NIST Standard Reference Database Number 69* [online]. c 2011 [cit. 2014-06-16]. Dostupné z: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

JELÍNEK, J. Výzkum a vývoj modernizovaných bloků konverze metanu - doporučené postupy pro výpočet látkových vlastností: Výzkumná zpráva č. 1/010/86. Brno: VÚCHZ Brno, 1986.

RIAZI, M. R. *Characterization and properties of petroleum fractions*. W. Conshohocken, PA: ASTM International, 2005. ISBN 08-031-3361-8.

PERRY, Robert H. a Don W. GREEN. *Perry's chemical engineers' handbook*. 7th ed. / . New York: McGraw-Hill, c2008. ISBN 978-007-1422-949.

BRUMMER, Vladimír, David JECHA, Tomáš OSIČKA a Pavel LEŠTINSKÝ. Měření kinetiky oxidace VOC na poškozeném sypaném katalyzátoru Pt-Pd/Al₂O₃. In: *TVIP 2016*. Hustopeče: CEMC, 2016, 113(1-9). ISBN 978-80-85990-28-7.

RADIC, Nenad, Bosko GRBIC a Ana TERLECKI-BARICEVIC. Kinetics of deep oxidation of n-hexane and toluene over Pt/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004, 50(3), 153 – 159. DOI: 10.1016/j.apcatb.2004.01.011. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092633730400044X>

MASUI, Toshiyuki, Hayato IMADZU, Naoto MATSUYAMA a Nobuhito IMANAKA. Total oxidation of toluene on Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃ catalysts prepared in the presence of polyvinyl pyrrolidone. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, 176(1-3), 1106 – 1109. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.108. ISSN 03043894. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389409019086>

ORDÓÑEZ, Salvador, Lisardo BELLO, Herminio SASTRE, Roberto ROSAL a Fernando V. DÍEZ. Kinetics of the deep oxidation of benzene, toluene, n-hexane and their binary mixtures over a platinum on γ-alumina catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2002, 38(2), 139 – 149. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00036-X. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092633730200036X>

Mathematical model of a pilot plant for VOC removal

Vladimír BRUMMER¹, Pavel LESTINSKY^{1,2}, David JECHA¹

¹ Institute of Process Engineering, Brno University of Technology, Technická 2896/2, 616 69 Brno, Czech Republic; e-mail: brummer@fme.vutbr.cz

² Institute of Environmental Technology, VSB-Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15, 70833 Ostrava-Poruba, Czech Republic

Summary

For a pilot scale experimental unit for VOC oxidation testing, a reactor model was created considering the change of gas composition and properties due to oxidation reactions, the temperature rise due to oxidation reactions and its fall due to heat loss and the change in pressure due to the pressure losses on bulk catalyst bed. In case of availability of information on catalyst and kinetic data oxygenated VOC, this model can be used for the design of amount of catalyst and technological design of catalytic bed.

Keywords: VOC, catalytic oxidation, kinetics, catalyst, pilot, model

Aplikace recyklovaného asfaltového betonu v konstrukci pražcového podloží

Vít LOJDA, Ondřej BRET, Martin LIDMILA

Katedra železničních staveb, Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Thákurova 7,
166 29 Praha

e-mail: vit.lojda@fsv.cvut.cz

Souhrn

Tento příspěvek se zabývá alternativním uplatněním vedlejšího produktu asfaltového recyklátu vzniklého převážně z konstrukčních vrstev asfaltového betonu, který se po přetřídění a případném předrcení označuje jako asfaltový R-materiál. Uvedené označení R-materiál pochází z terminologie silničního stavitelství, z jehož prostředí se vedlejší produkt, případně odpad, nejčastěji získává.

Příspěvek uvádí popis a možnosti aplikace R-materiálu v železničním stavitelství, shrnuje výhody a nevýhody jeho aplikace v konstrukci železniční trati. Referuje o použitých technických předpisech, na základě kterých k aplikaci R-materiálu došlo. Realizovaný výzkum byl v první části zahájen výrobou laboratorního modelu pražcového podloží železniční trati v měřítku 1:1. Konstrukce pražcového podloží byla v modelu tvořena vrstvou R-materiálu. Železniční svršek byl v modelu tvořen betonovým pražcem uloženým ve šterkovém loži. Model byl podroben zatěžovacím cyklům simulujícím pojezd náprav železničních vozidel. Cílem sledování modelu bylo ověření receptury R-materiálu založené na měření únosnosti asfaltové vrstvy a sledování trvalých a dočasných deformací vlivem zatěžování.

Ve druhé části výzkumu došlo k aplikaci R-materiálu v konstrukci zkušebního úseku železniční tratě, zřízeném na jednokolejně železniční trati v obci Štáhlavy v roce 2016. Zahrnuje železniční přejezd a přilehlou část trati o délce 80 m. Receptura směsi v konstrukční vrstvě se vyznačuje vysokým podílem R-materiálu. Sanace pomocí R-materiálu byla v tomto úseku železniční trati zvolena na základě dlouhodobých problémů s udržení geometrických parametrů koleje. Druhým opodstatněním této aplikace bylo opatření vyplývající z nepříznivého vodního režimu v podloží, při kterém bylo zemní těleso ohroženo nepříznivými účinky mrazu. Oba zmíněné problémy vedly k poškození konstrukce železniční tratě. Zkušební úsek je nyní provozován a sledován pomocí zvolených měřicích profilů.

Ve zvolených měřicích profilech jsou metodou jádrových vývrtů průběžně odebírány vzorky R-materiálu a jsou měřeny deformační charakteristiky. Na základě zkušeností a provedených měření ve zkušebním úseku budou vyhodnoceny možnosti budoucího rozšíření odpadního asfaltového betonu v železničním stavitelství. Vlastním přínosem tohoto příspěvku jsou výsledky a popis laboratorních zkoušek provedených na směsi R-materiálu uloženého ve zkušebním úseku. Dále byly provedeny laboratorní zkoušky na zkušebních tělesech odebraných z konstrukční vrstvy metodou jádrových vývrtů, na základě kterých byla vyhodnocena pevnost v prostém tlaku. Závěr článku se skládá z vyhodnocení provedených laboratorních zkoušek, ze souhrnu relevantních poznatků o aplikaci recyklovaného asfaltového betonu v konstrukci pražcového podloží a z informací o možném dalším rozšíření aplikace R-materiálu.

Klíčová slova: odpad, recyklace, asfaltový beton, pražcové podloží, železniční spodek, R-materiál.

Úvod

Od roku 2000 je na Katedře železničních staveb Fakulty stavební ČVUT v Praze průběžně řešeno v rámci různých výzkumných aktivit téma „Využití alternativních materiálů v konstrukci pražcového podloží“. Příkladem řešení mohou být práce věnované popílkovému stabilizátu¹, betonovému recyklátu^{2,3}, drceným automobilovým pneumatikám⁴ a recyklovaným asfaltovým směsím^{5,6}. Použití asfaltových směsí v konstrukci pražcového podloží bylo v podmínkách tehdejších ČSD sledováno již v 60. a 70. letech 20. století. S ohledem na vysoké počáteční náklady a technologickou komplikovanost však u nás toto řešení dosud není běžné a používá se pouze ve speciálních případech.

Technologickým vývojem v oblasti silničního stavitelství, resp. výroby asfaltových směsí pomocí tzv. paralelního sušícího bubnu, případně sušícího bubnu s dvojítm pláštěm nebo mobilních recyklérů, lze vyrobit mimo běžné asfaltové směsi i směsi obsahující vyšší podíl R-materiálu.

R-materiál je asfaltová směs znovuzískaná odfrézováním asfaltových vrstev nebo drcením desek vybouraných asfaltových vozovek nebo velkých kusů asfaltové směsi z neshodné nebo nadbytečné výroby, která byla přetříděna a předrcena na požadovanou frakci. Tento materiál je přesně specifikován normou ČSN EN 13108-8. Složení R-materiálu musí tvořit více jak 95 % asfaltových materiálů s maximálním obsahem 5 % hmotnostních ostatních recyklovaných materiálů, jako je: beton, betonové výrobky, malta, betonové zdící prvky, jíl a další přílnavé nečistoty, kovy, neplovoucí dřevo, stavební plasty a pryž, sádrová omítka a další.

R-materiál patří do skupiny recyklovaných stavebních materiálů (RSM) obsahujících asfaltové směsi. Do této skupiny dále patří „Recyklát z vozovek“ a „Recyklát asfaltový“ (nově dle EN 13108-8:2016 pouze jako znovuzískaná asfaltová směs). Uvedené materiály se vzájemně liší podílem obsahu asfaltových směsí a dalších složek. Produkce odpadu z asfaltových směsí nebo oprav a rekonstrukcí asfaltových vozovek dosahovala v letech 2007 až 2015 množství v rozmezí přibližně 430 – 600 tisíc tun⁵. Podíl jejich využití v technologiích recyklovaných asfaltových směsí v posledních letech rostl a v roce 2013 dosáhl hodnoty 72 %. Cílem pro další období je dosažení 75 % recyklace odpadů z vytěžených a vybouraných asfaltových směsí. Jednou z možných cest zvyšování podílu využití recyklovaných asfaltových směsí je jejich aplikace v konstrukcích pražcového podloží.

Potenciál využití R-materiálu v konstrukčních vrstvách pražcového podloží

Možnost využití asfaltových směsí v konstrukčních vrstvách pražcového podloží byla historicky motivována především snahou zvýšit jeho deformační odolnost a zlepšit ochranu zemní pláně před účinky mrazu a vody. Konstrukční vrstvy vyrobené z asfaltových směsí se vyznačují vyšší mechanickou odolností, včetně schopnosti přenášet tahová napětí. V důsledku nižší tepelné vodivosti asfaltových směsí, ve srovnání s (běžně používaným) drceným kamenivem, je při jejich použití zemní pláň lépe chráněna před účinky mrazu. Současně může konstrukční vrstva z asfaltových směsí významným způsobem omezit pronikání srážkové vody na zemní pláň a naopak zabránit vztlínání vody a jemnozrnného materiálu zemní pláně do kolejevého lože.

Základní nevýhodou aplikace asfaltových směsí do konstrukce pražcového podloží v ČR je jejich cena, která je ve srovnání s drceným kamenivem (štěrkodrt' frakce 0/32) přibližně 6× vyšší. Další významnou nevýhodou je závislost kvality konstrukčních vrstev z asfaltových směsí na teplotě při jejich pokládce. Drcené kamenivo lze zpracovávat prakticky bez teplotního omezení s výjimkou zákazu zpracovávat zmrzlé drcené kamenivo. První možností jak snížit cenu konstrukční vrstvy vyrobené z asfaltové směsi je při její výrobě maximálně využít na potřebnou teplotu ohřátý recyklovaný materiál označovaný jako R-materiál. Druhou možností je při pokládce vrstvy použít pouze základní stavební techniku typu: zemní válec, grejdr, nákladní automobil, rypadlo. Z hlediska dosažení lepší efektivity pokládky a zejména co nejlepší homogenity zhutnění a stejné rovinatosti se nicméně doporučuje používat standardní finišery.

Aplikací vysokého podílu R-materiálu do asfaltových směsí a asfaltových vrstev se v zahraničí zabývali například^{7, 8, 9, 10}. Ze zahraniční studie⁵ vyplývá, že v celosvětovém měřítku probíhají výzkumné práce zaměřené na aplikaci R-materiálu v množství od 30 do 100 % objemové hmotnosti v asfaltové směsi, která byla dále posuzována dle požadavků oboru silničního stavitelství. Výsledky zahraničních prací jednoznačně ukazují na potřebu R-materiál ohřívat na teploty od 60 do 160° C, která má zásadní vliv na mechanické vlastnosti, na mezerovitost a na odolnost výsledné konstrukční vrstvy proti účinkům vody.

Od roku 2011 je na Katedře železničních staveb Fakulty stavební ČVUT v Praze systematicky realizován výzkum možnosti aplikace asfaltových směsí obsahující 100 % R-materiálu ohřátého na teplotu 80 až 120° C bez aplikace dalších příměsí či pojiv do konstrukční vrstvy pražcového podloží⁵. Pro takovou aplikaci nejsou v oboru železničního ani silničního stavitelství v ČR stanoveny postupy, normy a předpisy. V letech 2011 až 2014 byly postaveny v měřítku 1:1 dva malé laboratorní modely

o rozměrech (900 × 790 × 480 mm) a tři velké laboratorní modely o rozměrech (2095 × 990 × 800 mm) konstrukce pražcového podloží s vrstvou z asfaltové směsi obsahující 100 % R-materiálu.

Výsledky laboratorního výzkumu vlastností asfaltových betonů vyrobených ze 100 % R-materiálu pro aplikace do konstrukcí pražcového podloží provedeného na Katedře železničních staveb⁵ lze shrnout do tabulky 1 a tabulky 2. Současně na základě výsledků laboratorních zkoušek byla doporučena minimální teplota 100° C směsi R-materiálu při pokládce (zhutňování) konstrukční vrstvy asfaltového betonu. Na pozitivní výsledky navázala v roce 2016 realizace zkušebního úseku v blízkosti železniční stanice Štáhlavy.

Tabulka 1: Návrhové požadavky na asfaltovou směs s obsahem 100 % R-materiálu

Kvalitativní ukazatel	Parametry R-materiálu	Zkušební metoda
Maximální objemová hmotnost ρ_{mv} [kg.m ⁻³]	2400 až 2600	ČSN EN 12697-5
Obsah rozpustného pojiva S [%]	4 až 7	ČSN EN 12697-1
Zrnitost kameniva [mm]	0/16 až 0/22	ČSN EN 12697-2 a 933-1

Tabulka 2: Požadavky na položenou konstrukční vrstvu z asfaltové směsi s obsahem 100 % R-materiálu

Kvalitativní ukazatel	Parametry směsi	Zkušební metoda
Mezerovitost V_m [%]	Max. 15	ČSN EN 12697-8
Pevnost v prostém tlaku R_c [MPa]	Min. 2,5	ČSN EN 13286-41
Odolnost proti mrazu a vodě R_{cxx}	Min. 85 % pevnosti v prostém tlaku	SŽDC S4, příloha 6 a ČSN EN 14227-1

Zkušební úsek s recyklovaným asfaltovým betonem

Realizovaný zkušební úsek o délce přibližně 80 m se nachází na celostátní železniční trati Plzeň - České Budějovice v katastrálním území obce Štáhlavy v Plzeňském kraji v nadmořské výšce 360 metrů nad mořem. Jedná se o jednokolejnou elektrifikovanou trať s dovolenou traťovou třídou zatížení D3, která je definována přípustným zatížením na nápravu 22,5 t, resp. 7,2 t na běžný metr.

Zkušební úsek začíná v km 326,095 a končí v km 326,169 a zahrnuje také železniční přejezd v km 336,111. Poloha zkušebního úseku byla vybrána z důvodu dlouhodobých problémů s udržením geometrických parametrů jízdní dráhy způsobených jak namáháním železničního přejezdu silniční dopravou, tak navíc i nepříznivým vodním režimem. Problémy s geometrickými parametry koleje vyústily v nepřijatelné hodnoty zborcení koleje v místě železničního přejezdu a správcem trati byla naplánována komplexní rekonstrukce přejezdu a přilehlých úseků trati. Vlastní rekonstrukci přejezdu, přilehlých traťových úseků a zkušebního úseku realizovala firma GJW Praha s.r.o. ve dnech 20. až 24. května 2016.

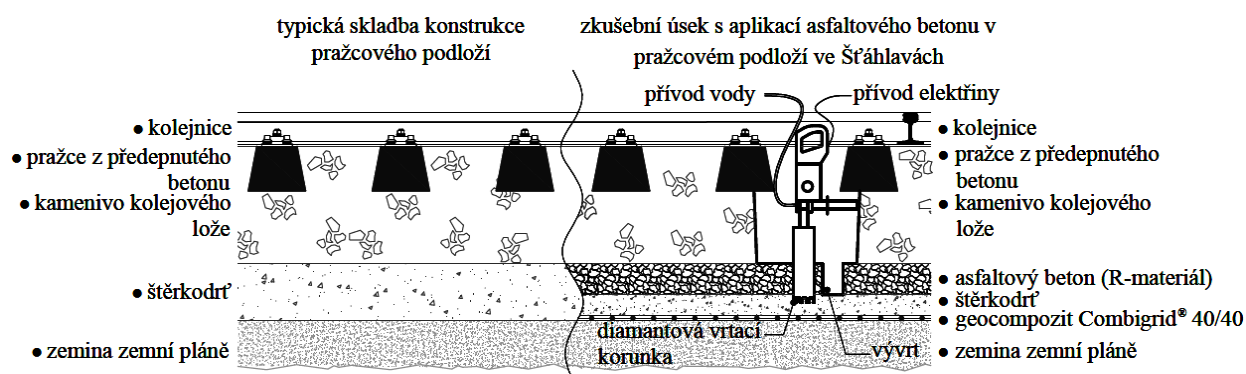
Zkušební úsek je vyjma železničního přejezdu situován v mělkém zářezu s hloubkou do 1,5 m (obrázek 1). Železniční svršek je v tomto úseku tvořen betonovými pražci SB8, tuhým upevněním typu K a kolejnicemi tvaru 49 E1. Původní projekt rekonstrukce pražcového podloží v daném úseku předpokládal vložení typické konstrukční vrstvy ze štěrkodrti o tloušťce 250 mm, viz obrázek 2. Tento návrh byl pracovníky Katedry železničních staveb Fakulty stavební ČVUT v Praze po konzultaci s investorem v místech zkušebního úseku upraven tak, že část tloušťky vrstvy štěrkodrtě byla nahrazena vrstvou z R materiálu zpracovaného za tepla, viz obrázek 2.

Stavební práce byly zahájeny snesením kolejového roštu a odtěžením starého kolejového lože a starých konstrukčních vrstev až na úroveň nově projektované zemní plně. Zemní pláň byla přehutněna a bylo položeno kompozitní geosyntetikum Combigrad 40/40 s funkcí výztužnou, separační a filtrační. Na geosyntetikum byla z technologických důvodů položena vrstva štěrkodrtě frakce 0/32 o tloušťce 100 mm po zhutnění. Následně byla uložena konstrukční vrstva z recyklované asfaltové směsi o tloušťce 150 mm po zhutnění. Celkový pohled na složení konstrukce pražcového podloží

ve zkušebním úseku je na obrázku 3. R-materiál byl dovezen nákladními automobily, ze kterých byl odebírán za použití dvoucestného bagru MHS.2. Rozhrnování R-materiálu z osy koleje po šířce a jeho výšková úprava byla provedena pomocí grejdru HBM BG 110. Asfaltová směs byla hutněna se střední vibrací pomocí zemního tahačového válce AMMANN ASC 90 o hmotnosti 9000 kg. Na vrstvu asfaltového betonu byla uložena vrstva kameniva kolejového lože, pražce z předepnutého betonu a instalovány kolejnice.



Obrázek 1: Pohled na zkušební úsek ve směru proti staničení



Obrázek 2: Podélný řez zobrazující typickou skladbu konstrukce železniční trati a skladbu s aplikací R-materiálu ve Štáhlavech s naznačením způsobu jeho odběru metodou jádrových vývrtů

Konstrukční vrstva asfaltového betonu byla vyrobena ze směsi označené dle ČSN EN 13108-1 jako ACP 22+ se silničním asfaltem 50/70. Tato asfaltová směs obsahovala 70 % hm. tříděného R-materiálu frakce 0/22 mm. Směs vyrobila firma Froněk, spol. s r.o. Rakovník. Teplota směsi při nakládání byla 140° C a při zpracování na stavbě klesla teplota na rozpětí mezi 100° C až 120° C. Vyššího obsahu podílu R-materiálu ve směsi nebylo možné z technologických a přepravních důvodů dosáhnout.



Obrázek 3: Celkový pohled na složení konstrukčních vrstev pražcového podloží (po zhutnění) ve zkušební úseku s horní vrstvou z asfaltové směsi s obsahem 70 % R-materiálu

Po cca 4 hodinách od pokládky konstrukční vrstvy z asfaltové směsi s vysokým obsahem R-materiálu byly provedeny odběry zkušebních vzorků. Zkušební tělesa byla odebírána technologií jádrového vrtání pomocí vrtací korunky s vodním výplachem (obrázek 4). Celkem bylo odebráno 6 kusů zkušebních těles. Pohled na odebraná zkušební tělesa je na obrázku 5. Na zkušebních tělesech byla později laboratorně stanovena pevnost v prostém tlaku.



Obrázek 4: Odběr zkušebních těles metodou jádrových vývrtů s vodním výplachem



Obrázek 5: Válcová zkušební tělesa z R-materiálu pro laboratorní zkoušku pevnosti v prostém tlaku
Experimentální část

Laboratorní zkouška pevnosti v prostém tlaku

Zkušební tělesa (obrázek 5) byla podrobena laboratorní zkoušce pevnosti v prostém tlaku s cílem stanovit vrcholovou pevnost R_c . Pevnost zkušebních těles v prostém tlaku R_c byla vypočtena podle následujícího vztahu¹¹:

$$R_c = \frac{F}{A_c} \quad (1)$$

kde R_c je pevnost zkušebního tělesa z R-materiálu v tlaku v MPa,
 F je mezní síla dosažená při zatěžování zkušebního tělesa v kN,
 A_c je průměrná průřezová plocha zkušebního tělesa před provedením laboratorní zkoušky v mm².

Laboratorní zkoušky byly provedeny dne 14. února 2017 a u zkušebních těles tak lze předpokládat mírnou degradaci krátkodobým stárnutím, které je pro asfaltové směsi přirozené. Technický předpis popisující metodu stanovení pevnosti recyklovaného betonu v prostém tlaku není v rámci předpisové základny EN norem dostupný. Z tohoto důvodu byly požadavky na laboratorní zařízení pro provádění testu, postup provádění zkoušky a metoda výpočtu pevnosti v prostém tlaku přejaty z technické normy¹¹ zaměřené na zkoušení nestmelených směsí a směsí stmelených hydraulickými pojivy. Rovnoběžnost dolní a horní podstavy válcových zkušebních těles byla upravena s ohledem na předpis¹¹.

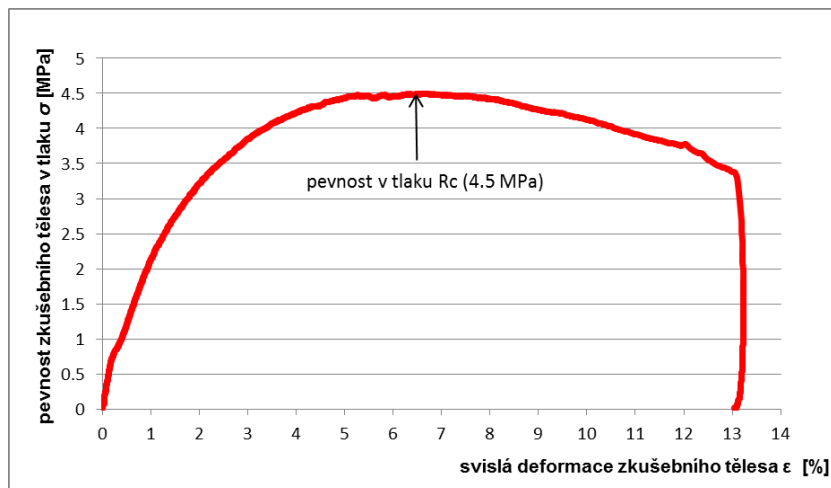
Zkušební tělesa měla tvar válce s podstavou o průměru daném vnitřním průměrem vrtné korunky, tj. průměrně 94,3 mm. Výška válcových zkušebních těles odpovídala tloušťce konstrukční vrstvy z asfaltového betonu ve sledovaném profilu zkušebního úseku a pohybovala se v rozmezí od 125 do 150 mm s průměrnou hodnotou 132,4 mm. Základní naměřené hodnoty jednotlivých zkušebních těles jsou uvedeny v tabulce 3. Průměrná objemová hmotnost konstrukční vrstvy z asfaltové směsi s obsahem 70 % R-materiálu vypočtená z rozměrů a hmotnosti těles dosáhla hodnoty 2460 kg·m⁻³. Pro porovnání lze uvést, že při výrobě laboratorních válcových zkušebních těles z asfaltové směsi odebrané při vlastní realizaci bylo dosaženo metodou vodou nasyceného povrchu (SSD) objemové hmotnosti 2358 kg·m⁻³ až 2427 kg·m⁻³ v závislosti na zvolené teplotě hutnění v intervalu 100° C až 140° C.

Zkušební tělesa č. 1 a č. 2 byla využita pro navržení a ověření zkušebního postupu. U těchto zkušebních těles byla provedena nedestruktivní zkouška sadou deseti statických zatěžovacích cyklů s mezemi zatížení od 1,0 do 3,5 kN. Cílem tohoto postupu bylo urovnání zkušebního tělesa v lisu za účelem vyrovnaní napětí před provedením vlastní destruktivní laboratorní zkoušky. Z vyhodnocení statických cyklů však vyplynulo, že zkušební těleso z R-materiálu se už při zatížení 3,5 kN plasticky přetvářelo. Z toho důvodu bylo od statických cyklů ustoupeno. Výsledky zkušebních těles č. 1 a č. 2 není vhodné s výsledky ostatních zkušebních těles přímo porovnávat, a proto nebyly publikovány. Relevantní data o pevnosti R-materiálu v prostém tlaku vyplývají ze zkušebních těles č. 3 až č. 6.

Laboratorní zkouška pevnosti v prostém tlaku byla provedena ve zkušebním listu typu EU40 s maximálním možným zatížením 200 kN. Průběh laboratorní zkoušky byl řízen zvolenou rychlostí zatěžování 0,1 kN·s⁻¹. Zkušební tělesa byla zatížena prostým tlakem s plynulým zvyšováním zatížení až do jejich destrukce. V průběhu laboratorní zkoušky byla kontinuálně zaznamenávána svislá deformace zkušebních těles a zatěžovací síla. Svislý posun po výšce zkušebních těles byl měřen třemi LVDT snímači posunu upevněnými v magnetických stojácích. Snímače posunu byly rozmístěny rovnoměrně po obvodu zkušebního tělesa. Záznam síly a posunu byl ukládán do datalogeru typu Ahlborn Almemo 2690. Příklad průběhu vyhodnocení laboratorní zkoušky pevnosti v prostém tlaku zkušebního tělesa č. 5 je na Obrázku 6. Výsledky pevnosti v prostém tlaku jednotlivých zkušebních těles jsou uvedeny v tabulce 3.

Průměrná pevnost zkušebních těles R_c z asfaltové směsi s obsahem 70 % R-materiálu v tlaku stanovená podle výše popsaného postupu dosáhla hodnoty 4,3 MPa. Zvolený zkušební postup zatěžování prostým tlakem stanovil nejvyšší dosaženou sílu, ze které byla vypočtena pevnost zkušebních těles z R-materiálu. Při dosažení síly, ze které je vypočtena pevnost zkušebního tělesa, došlo k významnému stlačení zkušebních těles, a to v rozmezí od 15 do 20 mm. Takové stlačení nekoresponduje se skutečným stlačením konstrukční vrstvy v železniční trati, ale je charakteristikou

R-materiálu při zvoleném postupu provádění laboratorní zkoušky. Výsledky v Tabulce 3 by bylo vhodné doplnit a porovnat s výsledky z triaxiálního přístroje. Obdobně je vhodné kvalitu recyklovaných asfaltových směsí posoudit typickými zkouškami jako je pevnost v příčném tahu dle ČSN EN 12697-23 nebo modul tuhosti dle ČSN EN 12697-26. Provést lze i zkoušky cyklického zatížení v prostém tlaku dle ČSN EN 12697-25.



Obrázek 6: Záznam průběhu normálového napětí a deformace zkušebního tělesa č. 5 s vyznačením vrcholové pevnosti v tlaku R_c

Tabulka 3: Výsledky laboratorních zkoušek provedených na zkušebních tělesech

Číslo zkušebního tělesa	1	2	3	4	5	6	Průměrná hodnota
Průměr [mm]	94,3	94,3	94,3	94,4	94,3	94,3	94,3
Výška [mm]	125,8	150,4	139,4	126,1	124,5	128,3	132,4
Objemová hmotnost ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	2455	2464	2479	2470	2480	2413	2460
Pevnost v prostém tlaku R_c [MPa]	-	-	4,1	4,2	4,5	4,3	4,3
Mezerovitost V_m [%]	2,0	1,5	1,3	1,9	0,7	4,0	1,9

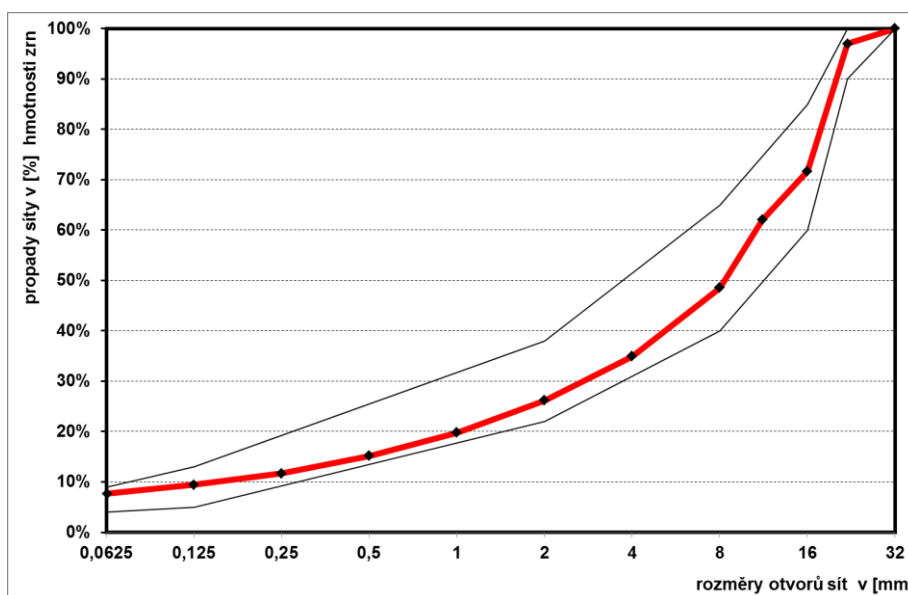
Laboratorní zkoušky směsi použité na zkušebním úseku

Pro zpětnou analýzu vlastností vyrobené asfaltové směsi s obsahem min. 70 % R-materiálu bylo v průběhu výstavby odebráno cca 100 kg směsi. Asfaltová směs byla dopravena do akreditované silniční laboratoře Fakulty stavební ČVUT v Praze. Na asfaltové směsi byly provedeny laboratorní zkoušky, viz tabulka 4.

Tabulka 4: Laboratorní zkoušky asfaltové směsi s obsahem R-materiálu

Název laboratorní zkoušky	Značka	Zkušební postup
Zrnitost směsi R-materiálu	-	ČSN EN 12697-2+A1
Obsah rozpustného pojiva	S	ČSN EN 12697-1
Maximální objemová hmotnost	ρ_{mv}	ČSN EN 12697-5

Výsledky laboratorní zkoušky zrnitosti asfaltové směsi s R-materiálem jsou graficky uvedeny na obrázku 7. Provedená zkouška potvrdila, že vyrobená asfaltová směs splnila z pohledu zrnitostního složení požadavky na asfaltové směsi typu ACP 22 S.



Obrázek 7: Průběh křivky zrnitosti použité asfaltové směsi na zkušebním úseku s vyznačením hranic pro směs ACP 22 S

Dále byla provedena laboratorní zkouška stanovující obsah rozpustného asfaltového pojiva v asfaltové směsi. Vyrobená asfaltová směs s podílem 70 % R-materiálu obsahovala hmotnostně 4,5 % hm. asfaltového pojiva. Naměřená hodnota obsahu rozpustného pojiva $S = 4,5 \%$ vyhovuje návrhovým požadavkům, viz tabulka 1. Poslední laboratorní zkouškou provedenou na asfaltové směsi odebrané na zkušebním úseku bylo stanovení maximální objemové hmotnosti volumetrickým postupem dle ČSN EN 12697-5, viz obrázek 8. Laboratorní zkouškou byla dosažena objemová hmotnost ρ_{mv} o hodnotě 2501 kg.m^{-3} . Hodnota maximální objemové hmotnosti pak byla použita při výpočtu mezerovitosti zkušebních těles odebraných na zkušebním úseku, viz tabulka 4.



Obrázek 8: Pohled na laboratorní zkoušku stanovení maximální objemové hmotnosti asfaltové směsi v silniční laboratoři Fakulty stavební ČVUT v Praze

Výsledky a diskuse, závěr

Realizace laboratorních modelů včetně laboratorních zkoušek umožnila stanovit základní návrhové parametry pro asfaltové směsi s vysokým obsahem R-materiálu. Při výrobě asfaltové směsi, použité do zkušebního úseku, se z technologických důvodů nepodařilo vyrobit směs s obsahem 100 %

R-materiálu a vyrobená směs dosáhla pouze cca 70 % obsahu R-materiálu. Z tohoto důvodu byly očekávány výsledky laboratorních zkoušek na straně směrem k vyšší kvalitativní hranici než hodnoty navržené na základě laboratorního výzkumu, viz tabulka 1. Tato hypotéza se potvrdila (s výjimkou obsahu asfaltového pojiva) a vzájemné porovnání návrhových a dosažených parametrů je uvedeno v tabulce 5. Současně dosažené výsledky v obecné rovině korelují s výsledky zahraničních autorů.

Tabulka 5: Porovnání návrhových a dosažených parametrů asfaltové směsi a vrstvy

Kvalitativní ukazatel	Návrhové parametry pro 100 % R-materiál	Dosažené parametry pro 70 % R-materiál
Maximální objemová hmotnost ρ_{mv} [kg.m ⁻³]	2400 – 2600	2501
Objemová hmotnost vrstvy [kg.m ⁻³]	-	Průměr 2460
Obsah rozpustného pojiva S [%]	4 – 7	4,5
Zrnitost kameniva [mm]	0/16 až 0/22	0/22
Pevnost v prostém tlaku R_c [MPa]	Min. 2,5	Průměr 4,3
Mezerovitost V_m [%]	Max. 15	Průměr 1,9

Z pohledu praktických zkušeností z realizace zkušební úseku je možno konstatovat, že lze běžnou stavební mechanizací položit konstrukční vrstvu s vysokým obsahem R-materiálu a že tato vrstva dosahuje navrhovaných parametrů.

Pro podrobnější analýzu a hodnocení konstrukční vrstvy s vysokým obsahem R-materiálu v asfaltové směsi bude zkušební úsek pracovníky Katedry železničních staveb v následujících letech podrobně sledován a vyhodnocován.

Přes výše uvedené pozitivní výsledky jsou si autoři článku vědomi toho, že konstrukční vrstva z asfaltové směsi obsahující vysoké procento R-materiálu bude navrhována a realizována spíše ve speciálních případech a její intenzivní nasazení se nedá očekávat. Klíčovými parametry pro další rozvoj této konstrukce v podmínkách železničního stavitelství bude dostatečný počet obaloven vybavených technologiemi pro výrobu tohoto typu asfaltových směsí s vysokým podílem R-materiálu (paralelní buben nebo dvouplášťový buben) a do značné míry také výrobní náklady spojené s takovou technologií a vztažené k jedné vyrobené tuny. Alternativou této technologie mohou být v silničním stavitelství řadu let známé aplikace 100 % recyklace prováděné za studena.

Poděkování

Podpořeno projektem „Zkušební úsek s konstrukční vrstvou z R-materiálu v pražcovém podloží“, označení ISPROFOND 500 621 0236, poskytovatel SFDI ve spolupráci se SŽDC.

Literatura

- [1] Lidmila M., Lojda V., Kopecký L., Prošek Z.: *Popílkový stabilizát v konstrukci pražcového podloží*. VUT v Brně, Fakulta stavební, Brno 2015.
- [2] Zabal O., Padevět P., Lidmila M., Tesárek P.: *Betonářské dny 2010*, str. 491. Praha 2010.
- [3] Šablatura J.: *Diplomová práce*. ČVUT v Praze, Fakulta stavební, Praha 2012.
- [4] Bret O.: *Sborník Konference Juniorstav 2017*, Brno 2017.
- [5] Kučera P.: *Disertační práce*. ČVUT v Praze, Fakulta stavební, Praha 2015.
- [6] Lidmila M., Zikmund T., Dvořák J., Kaiser J., Lojda V.: *Key Engineering Materials* 722, 66 (2017).
- [7] Chen J. S. et al., *Journal of Material Science* 42, 9867 (2007).
- [8] Silva H. M. R. D. et al. *Resources, Conservation and Recycling* 60, 38 (2012).
- [9] Olard F. et al.: *Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials*, (A. Scarpas, T. Loizos ed.), str. 651, 2009.

- [10] Dinis-Almeida M. et al.: Construction and Building Materials 28, 687 (2012).
[11] ČSN EN 13286-41: Nestmelené směsi a směsi stmelené hydraulickými pojivy - Část 41: Zkušební metoda pro stanovení pevnosti v tlaku směrů stmelených hydraulickými pojivy (2004).

Utilization of Recycled Asphalt Concrete in Railway Substructure

Vít LOJDA, Ondřej BRET, Martin LIDMILA

Department of Railway Structures, Faculty of Civil Engineering, CTU in Prague, Thákurova 7, 166 29 Prague, The Czech Republic.

Summary

This paper aims to the alternative utilization of the by-product recycled asphalt concrete gained mostly from the structural layers of asphalt concrete, which is prospectively crushed, re-classified and named as R-material. A laboratory model of the railway substructure in the scale of 1:1 was made in the first phase of conducted research. The model was subjected to loading cycles simulating running railway axles. The goal of the first phase was to verify the proper mixture of R-material. In the second phase R-material was implemented in the trackbed of a railway track. This remediation using R-material was done due to the long-term observation of the track geometry parameters. Second reason for application of R-material in the trial section were the inappropriate water table conditions in the trackbed in which the subgrade is threatened by the unfavourable influence of freeze. The trial section is nowadays running and observed in appropriately chosen profiles. There was performed core-drilling sampling on the R-material layer and deformation characteristics were measured. The main contribution of this article are results and description of tests performed on R-material samples. The laboratory compression test for the purpose of the determination the compression strength was also performed. Conclusions are based on the evaluation of conducted test.

Keywords: waste, recycling, asphalt concrete, trackbed, railway substructure.

Biodegradace směsí PLA/PHB ve vodném termofilním anaerobním prostředí

Marie DVOŘÁČKOVÁ, Michaela BARTUŇKOVÁ, Marek KOUTNÝ, Ludmila VAŇHAROVÁ

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Česká republika

e-mail: dvorackova@ft.utb.cz

Souhrn

V práci byla testována biodegradace směsné fólie kyseliny polymléčné (PLA) a polyhydroxybutyrátu (PHB) v mezofilním (37 °C) a termofilním (55 °C) anaerobním kalu. Termofilní anaerobní kal byl připraven z mezofilního anaerobního kalu z městské čistírny odpadních vod Zlín-Malenovice jednorázovým převedením do termofilních podmínek. Bylo potvrzeno, že PLA se za podmínek mezofilních nerozkládá, zatímco v prostředí termofilním dosáhla biodegradace více jak 80 %. Směsná fólie PLA/PHB byla za anaerobních termofilních podmínek téměř úplně rozložena, avšak za anaerobních mezofilních podmínek stupeň rozkladu přibližně odpovídal zastoupení PHB v této směsi. Během abiotické hydrolýzy směsi PLA/PHB bylo za 60 dnů dosaženo rozkladu 23,8 %, což prokazuje, že hydrolytické enzymy přítomné v termofilním anaerobním kalu mají vliv na stupeň biodegradace.

Klíčová slova: kyselina polymléčná, PLA, PHB, anaerobní biodegradace, termofilní, hydrolýza

Úvod

Plastové odpady představují závažný environmentální problém vyvolávající rostoucí znepokojení mezi širší veřejností. Biodegradabilní polymerní materiály představují slibnou alternativu ke konvenčním polymerům, alespoň pro některé aplikace. Kyselina polymléčná (PLA) je zvláště slibný člen této rodiny polymerů^{1, 2}. V současné době tento materiál může být použit v širokém spektru výrobků, včetně obalových materiálů, mulčovacích fólií a lahví, jakož i na výrobu vláken pro netkané textilie a koberce. PLA rovněž představuje materiál, který může být vyroben z obnovitelných zdrojů, vzhledem k tomu, že jeho monomer se získává prostřednictvím fermentací různých rostlinných materiálů.

Velká část výzkumu týkající se biodegradovatelnosti PLA je věnována aerobním procesům, jako je kompostování. V prostředí kompostu, za termofilních podmínek (55 – 58 °C), probíhá biodegradace PLA snadno a byla poměrně rozsáhle dokumentována^{1, 3-6}.

Kyselina polymléčná PLA není konvenční recyklovatelný materiál a s největší pravděpodobností bude uložen s jinými odpady na skládku, kde probíhají anaerobní procesy. Anaerobní digesce (AD) se stále více používá jako vhodné energetické využití nakládání s odpady. Za mezofilních anaerobních podmínek rozklad semikrystalického polymeru PLA dosahuje nízkých hodnot⁷. Krause a spol. neprokázali jakoukoliv produkci bioplynu během biodegradace PLA v anaerobních podmínkách při teplotách kolem 35°C⁸. Yagi a spol. se velmi podrobně zabývali biodegradací PLA v anaerobním prostředí, a to jak v mezofilním, tak termofilním kalu. Na biodegradaci PLA využili termofilní kal, který si připravili v laboratoři z inokula z místní bioplynové stanice, které po nějakou dobu převáděli do termofilních podmínek a současně vyvinuli novou metodu pro testování anaerobního rozkladu polymerů za termofilních podmínek⁹⁻¹¹. PLA za podmínek termofilních dosahuje biodegradace z více jak 80%^{8, 12, 13}. K degradaci dochází, jakmile je dosaženo teploty skelného přechodu PLA 55 – 60 °C, při kterém se krystalická struktura začíná deformovat^{14, 15}. Současně procesu biodegradace polymerů předchází hydrolýza za zvýšené teploty^{16, 17}. Zvýšená teplota umožňuje rychlejší absorpci vody do polymerní matrice a tím může docházet nejen k rychlejší hydrolýze, ale může umožnit snadnější mikrobiální působení na povrch polymeru, který se stává více hydrofilním.

PLA bývá modifikována přidavkem jiných materiálů, a to jak polymerů, jako je polybutylenadipát tereftalát (PBAT)¹⁸, polyhydroxybutyrát (PHB)^{19, 20}, modifikovanými jíly²¹, škroby a dalšími přísadami. PLA i PHB jsou křehké materiály a mají špatné zpracovatelské vlastnosti. Byly navrženy úpravy s cílem zlepšit jejich zpracování a mechanické vlastnosti, které zahrnují přípravu kopolymeru promísením s PLA a PHB s přidavkem různých typů kompatibilizátorů a plastifikátorů¹⁹. Takto připravené materiály mají lepší zpracovatelské a mechanické vlastnosti než samotné polymery, ale je možné, že se poněkud zhorší stupeň jejich biodegradace.

Cílem této práce bylo posouzení biodegradace nových materiálů na bázi PLA a PHB s přidavkem plastifikátoru a kompatibilizátoru, které byly vyrobeny na Ústavu polymerů Slovenské akademie věd, v anaerobním mezofilním a termofilním prostředí. K testům byl použit anaerobně vyhnitý kal z městské čistírny odpadních vod Zlín-Malenovice, který byl použit pro test za mezofilních podmínek (37 °C). Tentýž kal byl na termofilní podmínky převeden tzv. jednostupňovým procesem („one-step process“).

Experimentální část

Testované materiály - fólie vyrobené na Ústavu polymerů Slovenské akademie věd. Jednalo se o fólii vyrobenou z čisté kyseliny polymléčné označené jako **PLA**, dvě směsné fólie z 85 % PLA a 15 % polyhydroxybutyrátu (PHB)+ kompatibilizátor (Jonkryl®4368) a plastifikátor triacetin (TAC), které se liší tloušťkou materiálu, označené **PLA/PHB** a **SVIT**, a fólii z čisté PLA se 2 % kompatibilizátoru (Jonkryl®4368) a plastifikátoru (TAC) s označením **STRUNA**. U všech testovaných fólií bylo stanoveno procentuální zastoupení uhlíku (w_c). Základní charakteristika fólií je uvedena v *tabulce 1*.

Tabulka 1: Základní charakteristika testovaných fólií

Název	Složení	Tloušťka [μm]	w_c [%]
PLA	PLA (100%)	150	50,92
PLA/PHB	PLA /PHB/TAC/J4368	35	52,91
SVIT	PLA/ PHB/TAC/J4368	160	53,10
STRUNA	PLA / TAC/J4368 2%	200	51,47

Mikrokrystalická celulóza (Sigma-Aldrich) byla použita jako pozitivní kontrola.

Biomedium dle ČSN ISO 11743: 40 ml fosfátového pufru (8,5 g/l KH_2PO_4 ; 21,75 g/l K_2HPO_4 ; 44,7 g/l $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 50 ml $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (10 g/l), 1 ml CaCl_2 (7,5 g/l), 1 ml $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,25 g/l), 1 ml $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (22,5 g/l), 1 ml roztoku stopových prvků (0,75 g/l H_3BO_3 ; 3 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,1 g/l $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0,5 g/l $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 0,05 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 0,05 g/l $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,1813 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

Použitá inokula:

a) mezofilní kal - Byl použit vyhnitý kal z anaerobní stabilizace přebytečného aktivovaného kalu čistírny městských odpadních vod Zlín- Malenovice.

b) termofilní kal připravený z mezofilního kalu převedením tzv. "one-step" process". Teplota mezofilního kalu byla zvýšena z 37 °C na požadovaných 55°C.

1,5 l anaerobního mezofilního kalu z ČOV Malenovice bylo nejdříve odstředěno při 4600 ot.min⁻¹ po dobu 15 min. Kalová voda byla slita a odstředěný kal byl resuspendován biomediem do 2 l skleněné láhve, která byla uzavřena plynotěsným víčkem opatřeným septem. Stanoveno pH, oxidačně redukční potenciál (ORP), sušina kalu, ztráta žiháním, procento metanu v uvolňovaném bioplynu. Tento kal byl uložen do termostatu 55 °C za účelem adaptace kalu z mezofilních na termofilní podmínky. Během adaptace z mezofilních podmínek do termofilních byla sledována produkce metanu ve vyvíjejícím se bioplynu¹³. Zastoupení metanu bylo vypočítáno jako hmotnost uhlíku ve formě metanu vztažené k celkové hmotnosti uhlíku v metanu a oxidu uhličitém ve vyprodukovaném bioplynu. Množství metanu a

oxidu uhličitého bylo měřeno pomocí plynové chromatografie. Při převodu mezofilního kalu (37 °C) do termofilních podmínek (55 °C) nejdříve docházelo k poklesu produkce metanu v bioplynu pod 20 %. Postupně zase kal zvyšoval procentuální zastoupení metanu v bioplynu. Po 15 dnech od uložení do termostatu na 55 °C kal obsahoval více jak 60 % metanu a bylo možno jej použít k testům. Manipulace ovšem s takovým kalem byla nesnadná, je velmi citlivý na pokles teploty, došlo ke zvýšení pH apod.

Stanovení biodegradace směsí PLA/PHB v mezofilním anaerobním kalu (37 °)

Mezofilní anaerobní kal z ČOV Zlín-Malenovice byl zbaven hrubých nečistot cezením přes síto, 20 minut probubláván dusíkem. U kalu byly stanoveny sušina (VL), ztráta žiháním (ZŽ), pH a oxidačně redukční potenciál (ORP). Dle zjištěné aktuální sušiny kalu, bylo zvoleno ředění pro přípravu inokula, tak aby sušina získaného inokula byla v rozmezí 1 – 5 g.l⁻¹. Definované množství kalu bylo tedy odstředěno při 4600 ot.min⁻¹ po dobu 15 min a při 37 °C. Kalová voda byla slita a kal byl resuspendován v biomédiu do 2 l odměrné baňky a probubláván dusíkem po celou dobu práce.

Do skleněných testovacích lahví o objemu 250 ml, které byly opatřeny plynotěsnými uzávěry s otvory pro probublání dusíkem a septem pro odběr plynné fáze, byly naváženy vzorky fólií (rozměr 5x5 mm) o hmotnosti cca 100 mg. Během manipulace byly láhve probublávány dusíkem, poté přidáno 100 ml anaerobního kalu o sušině 3,7 g/l. Láhve byly uloženy do termostatu, jehož teplota byla (37 ± 2) °C. Obsah lahví byl promícháván v nepravidelných intervalech.

Ve zvolených časových intervalech (1x týdně) byla sledována produkce bioplynu v testu biodegradace pomocí plynového chromatografu (GC). Pomocí mikrodávkovace bylo přes septum odebráno 100 µl plynné fáze a následně injektováno do plynového chromatografu (Agilent 7890) s náplňovou kolonou Porapak Q (1,829 m, 80/100 MESH) a tepelně vodivostním detektorem (nosný plyn helium, průtok 53 ml. min⁻¹, teplota 50 °C). Koncentrace CH₄ and CO₂ byla vypočítána dle stavové rovnice plynů s využitím kalibračního plynu deklarované koncentrace metanu (4%) a oxidu uhličitého (0,8%) od firmy Linde. Testy biodegradace jednotlivých fólií probíhaly minimálně 3x vedle sebe. Současně byla stanovena endogenní respirace samotného inokula. Na konci pokusu bylo stanoveno pH, oxidačně redukční potenciál (ORP), hmotnostní úbytek fólií a koncentrace anorganického uhlíku v kapalně fázi s použitím automatizovaného analyzátoru TOC (Shimadzu 5000A, Corp, Austria).

Stupeň celkové anaerobní mineralizace Dt_{max}(%) testovaných vzorků byl vypočítán na základě množství uvolněného uhlíku v bioplynu ve formě CH₄ and CO₂ – m_c (mg) a uhlíku v kapalně fázi ve formě anorganické (IC) - m_i (mg), po odečtení endogenní respirace, vztažené k teoretickému množství uhlíku (vloženému) m_v(mg), v testovaných vzorcích fólií (rovnice 1)

$$Dt_{\max} = \frac{m_c + m_i}{m_v} \times 100 \quad (1)$$

Stanovení biodegradace směsí PLA/PHB v termofilním anaerobním kalu (55 °)

Pro tento test byly použity testovací láhve o objemu 100 ml, do nichž byly naváženy testované vzorky o hmotnosti cca 50 mg, předem nastříhány na rozměr 5 x 5 mm. Láhve byly opět opatřeny plynotěsnými víčky se septem pro odběr plynné fáze a otvory pro probublání dusíkem. Jako inokulum byl použit termofilní kal připravený z mezofilního kalu převedením tzv. "one-step" procesem. Během přidavku termofilního kalu do testovacích lahví bylo inokulum probubláváno dusíkem. Následně byly láhve uloženy v termostatu, jehož teplota byla (55 ± 2) °C. Obsah lahví byl opět promícháván v nepravidelných intervalech a průběh biodegradace fólií byl sledován 1x týdně pomocí analýzy plynné fáze za využití GC a současně byl měřen tlak vznikající během biodegradace.

Při zahájení pokusu došlo stejně jako v případě převodu mezofilní kalu na termofilní procesem „one-step“ k náhlému poklesu produkce metanu v bioplynu pod 20 %. Po 15 dnech analyzovaný bioplyn ve všech testovaných vzorcích obsahoval více jak 55 % metanu. Test trval 94 dnů. Na konci pokusu byly stanoveny nezvykle vysoké koncentrace anorganického uhlíku (IC) v kapalně fázi, a to i při endogenní

respiraci samotného kalu. Hodnoty dosahovaly až 450 mg/l, současně docházelo ke zvýšení pH z původních 7,2 až na 8,5. Stupeň mineralizace testovaných vzorků byl stanoven dle rovnice 1.

Stanovení změny hmotnosti fólií PLA/PHB

Stupeň biodegradace testovaných vzorků v anaerobním prostředí byl rovněž vyhodnocen dle úbytku hmotnosti fólií na konci pokusu. Po inkubaci byly vzorky fólií vyjmuty z inokula, opláchnuty destilovanou vodou, vysušeny do konstantní hmotnosti a zváženy. Ztráta hmotnosti v procentech W_{loss} (%) byla vypočtena z rozdílu hmotnosti vzorků na začátku m_{final} a na konci pokusu m_{initial} a vypočtena dle rovnice (2)

$$W_{\text{loss}} = \frac{m_{\text{initial}} - m_{\text{final}}}{m_{\text{initial}}} \times 100 \quad (2)$$

Abiotická hydrolýza směsí PLA/PHB

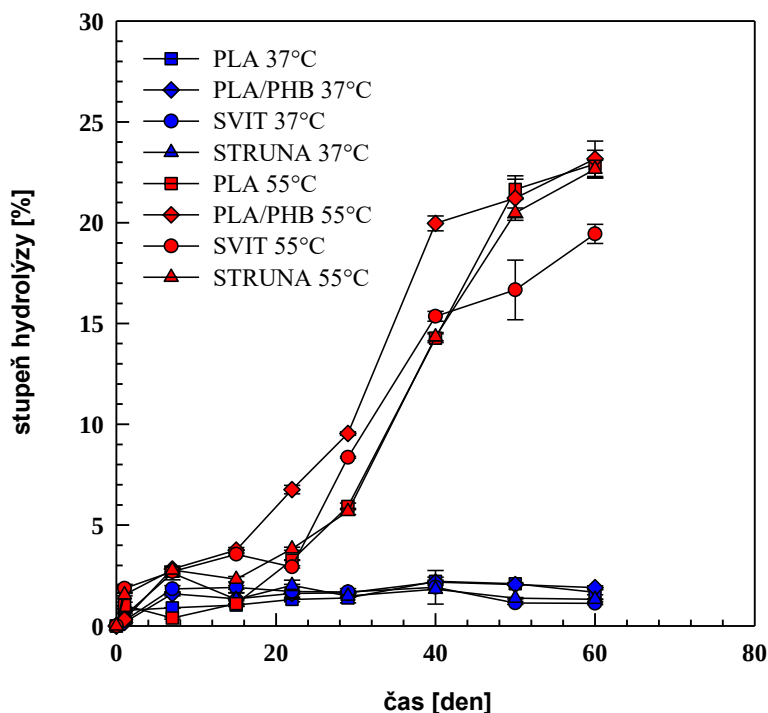
Do 100 ml testovacích lahví byly nastříhány fólie vzorků o hmotnosti cca 50 mg, které byly nastříhány na čtverečky o velikosti cca 5 x 5 mm. Poté bylo přidáno 50 ml fosfátového pufru, pH 7. Testovací láhve byly umístěny do termostatu, pro hydrolýzu za mezofilních podmínek to bylo při teplotě $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ a pro hydrolýzu za termofilních podmínek to bylo při teplotě $(55 \pm 2)^\circ\text{C}$. Ve zvolených časových intervalech (1x týdně) bylo odebíráno 1,5 ml vzorku do ependorfy a vzorek byl zmražen před dalším zpracováním. Poté bylo přidáno 1,5 ml fosfátového pufru, v testovacích lahvích byl tak stále udržován objem 50 ml. U získaných vzorků byl stanoven rozpuštěný organický uhlík pomocí analyzátoru uhlíku Schimadzu TOC – 5000 A. Stupeň abiotické hydrolýzy vzorků byl vypočítán z množství rozpuštěného uhlíku vztaženo na počáteční množství vloženého materiálu. Současně byly vzorky zváženy a stupeň hydrolýzy vypočten dle úbytku hmotnosti fólií.

Výsledky a diskuse

Abiotická hydrolýza směsí PLA/PHB

Na biodegradaci PLA se podílí jak biotická, tak abiotická hydrolýza. Abiotická hydrolýza způsobuje náhodné štěpení řetězců, což má za následek postupné snižování molekulové hmotnosti a je výrazně ovlivněna teplotou¹⁶. Hydrolýza, ať už biotická, či abiotická, je určujícím krokem pro následnou biodegradaci, jelikož mikroorganismy jsou schopné asimilovat pouze látky s nízkou molekulovou hmotností.

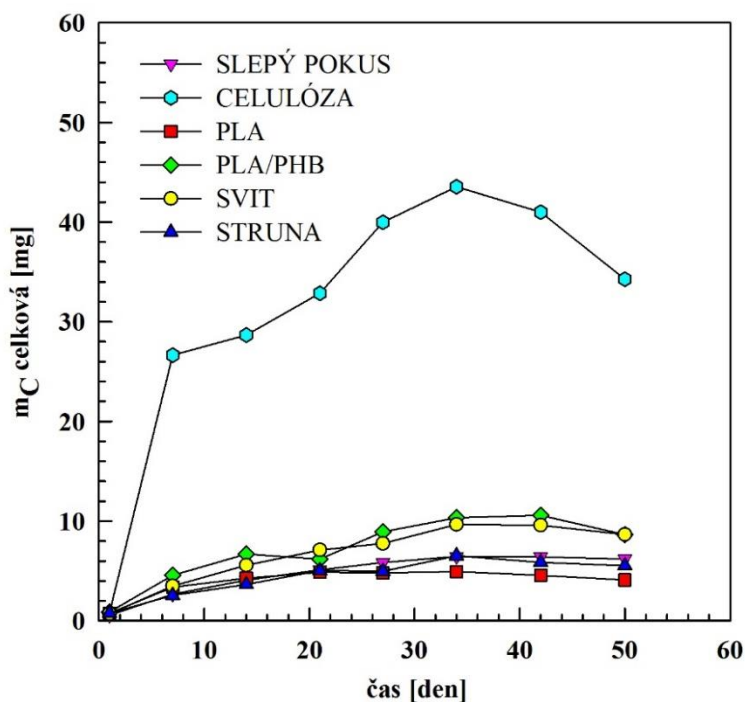
Pro posouzení abiotické hydrolýzy vzorků PLA a směsí PLA s PHB byl proveden pokus za přítomnosti mikrobiální růst inhibující látky (NaN_3). Na obrázku 1 lze jasně vidět, že rozhodující vliv na stupeň hydrolýzy vzorků PLA má teplota. Za mezofilních podmínek (37°C) bylo dosaženo stupně hydrolýzy okolo 2 %, a to pro fólie z čisté PLA, tak pro směsnou fólii PLA/PHB. Za termofilních podmínek (55°C) po 22 dnech lagové fáze lze spatřit výrazný růst stupně hydrolýzy a to pro všechny testované vzorky. Nejvyššího stupně hydrolýzy dosaženo pro fólie PLA/PHB, a to z 23 % během 60 dnů, přičemž stupeň hydrolýzy by s časem stále narůstal. Během průběhu abiotické hydrolýzy při 37°C bylo pozorováno u fólií mléčné zbarvení, a to po 7 dnech pro vzorek SVIT, po 15 dnech pro vzorek STRUNA a po 22 dnech pro vzorky PLA a PLA/PHB. Tyto změny v barvě fólií (zmléčnění) byly pozorovány i při hydrolýze za termofilních podmínek, ovšem zde byl průběh o něco jiný. Zmléčnění fólie SVIT bylo pozorováno taktéž po 7 dnech stejně jako u mezofilních podmínek, nicméně u zbývajících fólií bylo následné zmléčnění pozorováno již po 15 dnech abiotické hydrolýzy. Zmléčnění fólií během procesu hydrolýzy bylo pravděpodobně způsobeno vlivem strukturních změn v testovaných fóliích, buď to docházelo ke krystalizaci, nebo došlo k fázové separaci, kdy ve fólii byly přítomny dvě fáze s různým indexem lomu. Po 30 dnech testu byly taktéž viditelný rozpad fólií v termofilních podmínkách na menší kousky, po 60 dnech, tedy na konci testu, fólie byly rozpadnuty na velmi malé částičky. U mezofilních podmínek rozpad fólií nebyl vůbec viditelný, čemuž odpovídá i průběh stupně hydrolýzy na čase, kde, jak už bylo zmíněno, nedošlo k významnému rozpadu.



Obrázek 1: Stupeň abiotické hydrolyzy pro testované vzorky

Biodegradace PLA a směsí PLA/PHB v prostředí mezofilního anaerobního kalu (37 °C)

Biodegradace PLA a jeho směsí s PHB byla provedena dle ISO 11734 v prostředí anaerobního mezofilního kalu z ČOV Zlín-Malenovice (sušina 3,7 g/l) po dobu 50 dnů. Na obrázku 2 je znázorněn průběh produkce uhlíku stanoveného z metanu a oxidu uhličitého ve vyvíjecím se bioplynu z jednotlivých vzorků, včetně slepého pokusu (endogenní respirace samotného kalu).



Obrázek 2: Celková produkce uhlíku v plyné fázi za anaerobních mezofilních podmínek

V tomto pokusu bylo do biometrických lahví vloženo cca 100 mg fólií, což odpovídalo cca 50 mg nerozpuštěného uhlíku. Maximální produkce uhlíku v tomto testu pro celulózu (vloženo 100 mg) byla dosažena ve 34. dni biodegradace a činila 43,5 mg C, což odpovídá 92,91 % mineralizace celulózy.

Celkový stupeň mineralizace (D_t) vzorků fólií z PLA a směsi PLA s PHB a přídatnými složkami (plastifikátor + kompatibilizátor) byl vyhodnocen z celkového množství uhlíku vyprodukovaného ve vyvíjecím se bioplynu m_c , po započítání množství anorganického uhlíku nalezeného na konci pokusu v kapalně fázi m_l , které bylo vztaženo k množství uhlíku vloženo na začátku pokusu m_v (rovnice č. 1). Současně byl stanoven stupeň degradace vzorků pomocí stanovení úbytku hmotnosti fólií po provedeném testu biodegradace. Výsledky jsou shrnuty v tabulce č. 2.

Tabulka 2: Biodegradace vzorků PLA a směsi PLA/PHB dle produkce bioplynu a množství CO_2 rozpuštěného v kapalně fázi (D_T) a dle úbytku hmotnosti (Δm) v anaerobním mezofilním kalu (37 °C)

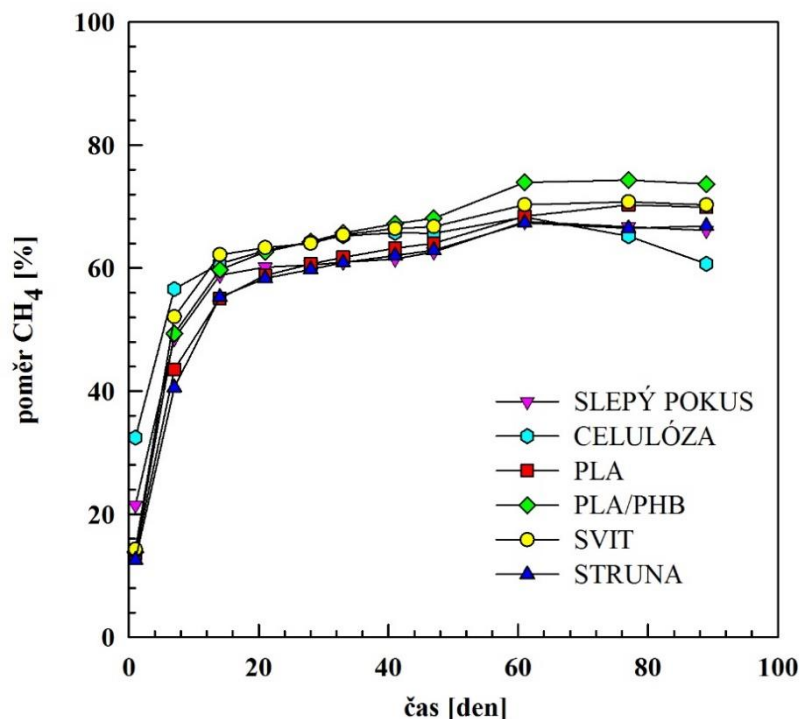
Vzorek	D_T [%]	Δm [%]
Celulóza	93,30	-
PLA	0,28	0,55
PLA/PHB	7,36	12,24
SVIT	6,30	8,02
STRUNA	0,58	1,01

Bylo potvrzeno, že čistá PLA se v prostředí mezofilního anaerobního kalu (37°C) nerozkládá. To odpovídá již publikovaným údajům^{9, 22}. Vzorek STRUNA obsahující 2% kompatibilizátoru byl vůči degradaci a anaerobnímu mezofilnímu kalu také rezistentní. Biodegradace směsi PLA/PHB dosáhla pro tenkou fólii 7,36 % (12,24%) a pro fólii SVIT obsahující 85% PLA a 15% PHB + plastifikátor (TAC) a kompatibilizátor (Jonkryl®4368) jen 6,3 % (8,02), což zhruba odpovídá procentuálnímu zastoupení velmi snadno degradovatelného polyhydroxybutyrátu. Při abiotické hydrolýze nepřesáhla degradace vzorků 2 %. Lze tedy konstatovat, že v biotickém prostředí mezofilního anaerobního kalu dochází vlivem hydrolyzujících enzymů k vyššímu stupni degradace než při abiotické hydrolýze při stejné teplotě (37°C).

Biodegradace PLA a směsi PLA/PHB v prostředí termofilního anaerobního kalu (55 °C)

Biodegradace PLA a směsi PLA/PHB za anaerobních termofilních podmínek (55 °C) byla provedena v tzv. *termofilním kalu*. Mezofilní kal z čistírny odpadních vod Malenovic byl převeden do termofilních podmínek tzv. „one-step“ procesem, tj. uložením do termostatu 55 °C. K testům byl použit až po 15 dnech, kdy koncentrace metanu v bioplynu dosáhla více jak 60 %. Sušina kalu na začátku pokusu byla 4 g/l, pH 7,2±0,2, ORP – 221 mV. Tímto způsobem připravený termofilní kal byl použit pro testování vzorků PLA a směsi PLA/PHB, fólie označené jako SVIT i fólie STRUNA. Jako kontrola byla použita mikrokrystallická celulóza. Na začátku pokusu došlo k dramatickému poklesu procentuálního zastoupení metanu v bioplynu u všech vzorků, včetně slepého pokusu vzorku (obrázek 3). Více jak 60% zastoupení metanu v bioplynu bylo dosaženo opět až za 15 dní. Během toto procesu dochází pravděpodobně k odumírání mikroorganismů, což se potom projevuje jednak vysokým nárůstem anorganického uhlíku v inokulu a rovněž vysokou endogenní respirací přeživšího kalu.

Na konci pokusu, který trval 90 dnů, byly dosahovány velmi vysoké koncentrace anorganického uhlíku (až k hodnotám 450 mg/l) a současně došlo k výraznému zvýšení pH kalu z původních cca 7,2±0,2 až za 8,5±0,3. Tuto skutečnost publikovali Yagi a spol.¹³ v práci, kde podobným způsobem připravovali termofilní kal z inokula z bioplynové stanice zpracovávající zemědělské zbytky po chovu krav. Při teplotě 55 °C dochází k výraznému zvýšení tlaku v bioreaktoru způsobeného teplotou a vyvíjecím se bioplynem, což samozřejmě způsobuje nárůst koncentrace oxidu uhličitého v kapalně fázi a to i při endogenní respiraci. Potom je problém při výpočtu D_T , poněvadž vysoké koncentrace anorganického uhlíku měl i slepý pokus.



Obrázek 3: Procentuální zastoupení CH_4 ve vyprodukovaném bioplynu v termofilním anaerobním kalu (55°C)

Celkový stupeň mineralizace (D_t) vzorků fólií z PLA a směsi PLA s PHB a přídatnými složkami (plastifikátor + kompatibilizátor) byl vyhodnocen jako v předchozím pokusu, a to z celkového množství uhlíku vyprodukovaném ve vyvíjecím se bioplynu m_c , po započítání množství anorganického uhlíku nalezeného na konci pokusu v kapalně fázi m_l , které bylo vztahováno k množství uhlíku vloženého na začátku pokusu m_v (rovnice č. 1).

Stupeň degradace vzorků pomocí stanovení úbytku hmotnosti fólií (Δm) po provedení testu biodegradace nebylo možno provést, protože v bioreaktorech žádné zbytky fólií nebyly nalezeny. Výsledky tohoto pokusu jsou shrnuty v tabulce č. 3.

Tabulka 3: Biodegradace vzorků PLA a směsi PLA/PHB dle produkce bioplynu a množství CO_2 rozpuštěného v kapalně fázi (D_T) a dle úbytku hmotnosti (Δm) v anaerobní termofilním kalu (55 °C)

Vzorek	D_T [%]	Δm [%]
celulóza	88,9	-
PLA	64,9	-
PLA/PHB	79,2	-
SVIT	79,9	-
STRUNA	83,7	-

I když celkový stupeň mineralizace (D_t), stanovený dle produkce uhlíku v bioplynu a v kapalně fázi dosahoval cca 65 % pro fólii PLA, dá se na základě toho, že po 90 dnech nebyly nalezeny v kalu žádné zbytky fólie usuzovat, že za termofilních podmínek (55°C) dochází k úplné degradaci tohoto materiálu. Uvedená skutečnost koresponduje s provedenou abiotickou hydrolýzou vzorků. Totéž platí i pro ostatní vzorky. Jinak řečeno teplota má rozhodující vliv jak na hydrolýzu, tak na celkovou degradaci materiálu složeného z PLA a PHB za termofilních anaerobních podmínek.

Závěr

Bylo potvrzeno, že čistá kyselina polymléčná (PLA) se v prostředí mezofilního kalu (37°C) nerozkládá. Vzorek STRUNA obsahující PLA + 2% kompatibilizátoru byl vůči degradaci a anaerobním mezofilním kalu rovněž rezistentní. Biodegradace směsí PLA/PHB obsahující 85% PLA a 15 % polyhydroxybutyrátu (PHB) dosáhla pro tenkou fólii 12,2 %, fólie označená jako SVIT obsahující 85 % PLA a 15% PHB + plastifikátor (triacetínem) a kompatibilizátor (Jonkryl® 4368) se rozložila z 8%, což v podstatě odpovídá procentuálnímu zastoupení velmi snadno degradovatelného PHB.

Za podmínek v prostředí termofilního anaerobního kalu, připraveného v laboratoři jednostupňovým převodem z 37°C do 55 °C, bylo dle produkce bioplynu stanoveno výrazné navýšení stupně rozkladu výše uvedených materiálů. Všechny fólie se během pokusu zcela rozpadly a nebylo možno je v kalu identifikovat. Degradace PLA a vzorků směsí PLA/PHB (85:15) při teplotě 55 °C byla potvrzena i abiotickou hydrolýzou. Na základě těchto výsledků lze tvrdit, že biologický rozklad PLA a jejich směsí s PHB ve vodném anaerobním prostředí je významně ovlivněn teplotou.

Poděkování

Autoři děkují za finanční podporu internímu grantovému projektu Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně IGA/FT/2017/003.

Literatura

1. K. Fukushima, C. Abbate, D. Tabuani, M. Gennari and G. Camino, *Polym Degrad Stabil*, 2009, **94**, 1646 – 1655.
2. K. Fukushima, D. Tabuani and G. Camino, *Mat Sci Eng C-Bio S*, 2009, **29**, 1433 – 1441.
3. G. Kale, R. Auras, S. P. Singh and R. Narayan, *Polym Test*, 2007, **26**, 1049 – 1061.
4. O. Cadar, M. Paul, C. Roman, M. Miclean and C. Majdik, *Polym Degrad Stabil*, 2012, **97**, 354 – 357.
5. B. G. Hermann, L. Debeer, B. De Wilde, K. Blok and M. K. Patel, *Polym Degrad Stabil*, 2011, **96**, 1159 – 1171.
6. T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, M. Ngouajio and R. T. Fernandez, *Polym Test*, 2006, **25**, 1006 – 1016.
7. J. J. Kolstad, E. T. H. Vink, B. De Wilde and L. Debeer, *Polym Degrad Stabil*, 2012, **97**, 1131 – 1141.
8. M. J. Krause and T. G. Townsend, *Environ Sci Tech Let*, 2016, **3**, 166 – 169.
9. H. Yagi, F. Ninomiya, M. Funabashi and M. Kunioka, *Int J Mol Sci*, 2009, **10**, 3824 – 3835.
10. H. Yagi, F. Ninomiya, M. Funabashi and M. Kunioka, *Polym Degrad Stabil*, 2009, **94**, 1397 – 1404.
11. H. Yagi, F. Ninomiya, M. Funabashi and M. Kunioka, *Polym Degrad Stabil*, 2010, **95**, 1349 – 1355.
12. H. Yagi, F. Ninomiya, M. Funabashi and M. Kunioka, *J Polym Environ*, 2012, **20**, 673 – 680.
13. H. Yagi, F. Ninomiya, M. Funabashi and M. Kunioka, *Polym Degrad Stabil*, 2013, **98**, 1182 – 1187.
14. B. Shi, V. Topolkaraev and J. Wang, *Acs Sym Ser*, 2011, **1063**, 117 – 132.
15. M. Itavaara, S. Karjomaa and J. F. Selin, *Chemosphere*, 2002, **46**, 879 – 885.
16. S. P. Lyu, J. Schley, B. Loy, D. Lind, C. Hobot, R. Sparer and D. Untereker, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 2301 – 2310.
17. E. J. Jung, P. K. Shin and H. K. Bae, *J Microbiol Biotechn*, 1999, **9**, 464 – 468.
18. Y. X. Weng, Y. J. Jin, Q. Y. Meng, L. Wang, M. Zhang and Y. Z. Wang, *Polym Test*, 2013, **32**, 918 – 926.
19. M. A. Abdelwahab, A. Flynn, B. S. Chiou, S. Imam, W. Orts and E. Chiellini, *Polym Degrad Stabil*, 2012, **97**, 1822 – 1828.
20. M. P. Arrieta, E. Fortunati, F. Dominici, E. Rayon, J. Lopez and J. M. Kenny, *Polym Degrad Stabil*, 2014, **107**, 139 – 149.
21. P. Stloukal, M. Koutny, V. Sedlarik and P. Kucharczyk, *Aip Conf Proc*, 2012, **1459**, 20 – 22.
22. B. Shi and D. Palfery, *J Polym Environ*, 2010, **18**, 122 – 127.

Biodegradation of blend PLA/PHB in thermophilic anaerobic aqueous conditions

Marie DVOŘÁČKOVÁ, Michaela BARTUŇKOVÁ, Marek KOUTNÝ, Ludmila VAŇHAROVÁ

Department of Environmental Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlín, Czech Republic
e-mail: dvorackova@ft.utb.cz

Summary

This work investigates the biodegradation of PLA poly(lactid-acid) and blend PLA with polyhydroxybutyrate (PHB) in an environment of mesophilic (37°C) and thermophilic (55°C) anaerobic sludge. The thermophilic anaerobic sludge was prepared in a laboratory from mesophilic sludge sourced from a municipal waste water treatment plant and placed under thermophilic conditions. It was confirmed that PLA failed to decompose under mesophilic anaerobic conditions, while the degree of biodegradation achieved under thermophilic conditions more than 80%. The blend of PLA / PHB was under anaerobic thermophilic conditions almost completely decomposed, but under anaerobic mesophilic conditions, the decomposition rate corresponded approximately representation of PHB in the mixture. Abiotic hydrolysis of blend PLA/PBH in an environment of phosphate buffer (pH 7) at 55°C reached 23.8%, leading to the conclusion that hydrolytic enzymes present in thermophilic anaerobic sludge are involved in the biodegradation process as well as abiotic hydrolysis.

Keywords: Poly(lactic acid), PLA, polyhydroxybutyrate, anaerobic sludge, thermophilic, biodegradation, hydrolysis

MEMBRÁNOVÉ PROCESY JSOU NAŠÍ SPECIALIZACÍ

POSOUVÁME HRANICE ZNALOSTÍ V OBLASTI ELEKTRODIALÝZY,
ELEKTRODEIONIZACE A ČIŠTĚNÍ BIOPLYNU.



MemBrain je inovativní, výzkumná, inženýrsko-technologická společnost, která působí v oblasti membránových separačních procesů. Mezi hlavní nabízené procesy patří elektrodialýza na odsolování či koncentrování roztoků a elektrodeionizace na přípravu ultračisté vody. V oboru separace plynů se zabýváme zpracováním bioplynu a výrobou bioCNG.

Nabízíme návrh a ověření technologického řešení v laboratorním a pilotním měřítku. Poskytujeme komplexní služby od analytických prací po inženýrské návrhy řešení. Ve spolupráci s mateřskou společností MEGA dodáváme průmyslové technologie.

Skupinu firem MEGA tvoří technologické firmy s celosvětovou působností a více než třiceti lety zkušeností. Společnostem z energetiky, potravinářství, chemického i farmaceutického průmyslu, automotive a dalších odvětví nabízíme průmyslové technologie založené na vlastním výzkumu.