

SEDIMENTATION OF ION EXCHANGE RESIN PARTICLES IN BITUMEN MATRICES

Michaela Svitoková¹, Pavol Daučík², Karol Balog³

¹VUJE, a.s., Trnava, ²FCHPT STU, Bratislava, ³MTF STU, Trnava

Received March 15, 2010, Accepted June 15, 2010

Abstract

Bitumenation process of radioactive waste entrapped on ion exchangers is one kind of treatment with these materials. The last step is the ion exchanger fixation technology at about 130° C and result is a bituminous product heated at this temperature. Under these conditions is occurred sedimentation of ion exchange resin particles in the bitumen matrix. The ion exchange resin particles sedimentation in bituminous matrices were monitored during laboratory experiments and pilot plants operating area. Bituminous matrixes were modified by polymer additives. At temperatures of 130° C and 100° C were evaluated changes of ion exchangers concentration at the top and at the bottom of cylindrical specimen tube. It is discussed the effect of parameters influencing the sedimentation rate of ion exchange resin particles in the bitumen matrix. The effect of polymer additives to the properties changes for reduction of particles sedimentation rate also was compared.

Key words: Sedimentation; ion exchange resin particles; bitumenation.

1. ÚVOD

Separáčny procesy sa využívajú nielen v priemyselných výrobách, pri recyklácii zložiek z odpadových prúdov, ale aj pri zneškodňovaní odpadov. Sedimentácia je jedným z významných procesov oddeľovania zložiek zmesi. Pri analýzach procesov je zamerané na rýchlosť a účinnosť separácie. Optimálny stav procesu je kompromisom účinnosti a rýchlosti separácie zložiek zmesi. Pri ukladaní odpadov do tuhých kompozícií je situácia opačná. Sedimentácia častíc je nežiaducim javom a rast jej rýchlosti negatívne ovplyvňuje vlastnosti produktu. Dochádza k narušeniu homogenity zmesi odpadu so spojivom. Kumulovanie aktivity daného odpadu na jednom mieste je nežiaduce z hľadiska radiačnej ochrany zamestnancov pracujúcich s rádioaktívnym odpadom. Preto je sedimentácia ionexov jednou zo sledovaných vlastností bitúmenového produktu v technologickom procese úpravy rádioaktívnych solí zachytených na ionexoch bitumenáciou. Technológia zneškodňovania týchto odpadov bitumenáciou je dôležitou súčasťou jadrovej energetiky.

2. Teória

2.1 Sedimentácia častíc v gravitačnom poli, modelové sústavy

Na základe analýzy síl pôsobiacich na guľovú časticu v nehybnom prostredí bol odvodený základný vzťah pre sedimentačnú rýchlosť, ktorý platí v Stokesovej laminárnej oblasti:

$$v = \frac{(\rho_s - \rho_f)gD^2}{18\mu} \quad (1)$$

kde v je rýchlosť usadzovania, ρ_s je hustota pevnej zložky, ρ_f je hustota fluida, g je gravitačné zrýchlenie, D priemer častice a μ je dynamická viskozita fluida.

Rýchlosť usadzovania závisí od veľkosti, tvaru a hustoty zrn, ako aj od viskozity a hustoty kvapalnej fázy suspenzie [2]. Stokesov vzťah platí iba pre Reynoldsove čísla menšie ako 0,1, keď pohyb kvapaliny obtekajúcej časticu je laminárny. Pre prípad pohybu častice ionexu v bitúmene možno laminárny charakter prúdenia akceptovať a pre teoretický výpočet sedimentačnej rýchlosti použiť vzorec (1). V reálnych zmesiach ionexov s bitúmenom sa však častica nepohybuje samostatne v neobmedzenom priestore, ale dochádza k zrážkam častíc.

Množstvo ionexov fixovaných do matrice predstavuje výšku fixácie ionexov, t. j. percento zafixovaných ionexov v bitúmenovom produkte [1]. Výška fixácie sa počíta podľa vzorca:

$$f_{BP} = \frac{m_{ionex}}{m_{BP}} \cdot 100 \quad (2)$$

kde f_{BP} je výška fixácie ionexov v bitúmenovom produkte (BP) v %, m_{ionex} je hmotnosť ionexu v g, m_{BP} je hmotnosť bitúmenového produktu v g.

V prípade, že rýchlosť usadzovania/sedimentácie je rušená (napr. $f_{BP} = 50$ %), vzťah pre usadzovanie v laminárnej oblasti podľa Stokesovej rovnice (1) je potrebné korigovať medzerovitostou. Medzerovitosť ε je podiel objemu medzičasticového priestoru V_m k celkovému objemu sústavy V_c . Pre rušenú rýchlosť usadzovania platí [2]:

$$v_{rušená} = v_{nerušená} \cdot \varphi(\varepsilon) \quad (3)$$

kde pre korekciu $\varphi = \varphi(\varepsilon)$ platí, ak je $\varepsilon < 0,7$:

$$\varphi = 0,123 \frac{\varepsilon^2}{1 - \varepsilon} \quad (4)$$

Potom možno rýchlosť rušenej sedimentácie bitúmenového produktu sedimentácie v_{BP} vyjadriť nasledovne:

$$v_{BP} = \frac{0,123(\rho_s - \rho_f)gd^2\varepsilon^2}{18\mu(1 - \varepsilon)} \quad (5)$$

Pre rušenú sedimentáciu sa získali aj empirické závislosti [3], ktoré zahrnuli korekcie vplyvu koncentrácie častíc (k_{f1}), rozmer nádoby (k_{f2}) a tvaru častíc (k_{f3}):

$$\frac{u_r}{u_0} = k_{f1}k_{f2}k_{f3}, \quad (6)$$

kde u_0 je rýchlosť sedimentácie nerušene padajúcej častice, pričom pre guľovú časticu platí, že $k_{f3} = 1$. Rýchlosť sedimentácie rušenej vplyvmi je u_r .

Pre nerušenú sedimentáciu voľne padajúcej sférickej častice s priemerom d sa zistila meraním [2] empirická závislosť jej rýchlosti u_0 na Archimedovom čísle Ar :

$$u_0 = \frac{\mu}{\rho_f \cdot d} (2,33Ar^{0,018} - 1,53Ar^{-0,016})^{13,3} \quad (7)$$

Pri Archimedovom čísle Ar platí:

$$Ar = \frac{d^3 g (\rho_s - \rho_f) \rho_f}{\mu^2} \quad (8)$$

Vplyv objemovej koncentrácie častíc ($\Phi = 1 - \varepsilon$) na rýchlosť usadzovania sa vyjadruje ako funkcia (f_1) porozity (ε):

$$\frac{u_c}{u_i} = f_1(\varepsilon) = \varepsilon^n \quad ; \quad f_1 = 1 \text{ keď } \varepsilon \rightarrow 1, \quad (9)$$

kde u_c je rýchlosť usadzovania rozptýlených častíc priemeru d vo valcovej nádobe priemeru D a u_i je rýchlosť usadzovania individuálnej častice pri porozite $\varepsilon \approx 1$. Pre mocnitél n sa zistila empirická závislosť:

$$n = \frac{4,8 + 2,4 \left[0,043Ar^{0,57} \left(1 - 1,24 \left(\frac{d}{D} \right)^{0,27} \right) \right]}{1 + \left[0,043Ar^{0,57} \left(1 - 1,24 \left(\frac{d}{D} \right)^{0,27} \right) \right]} \quad (10)$$

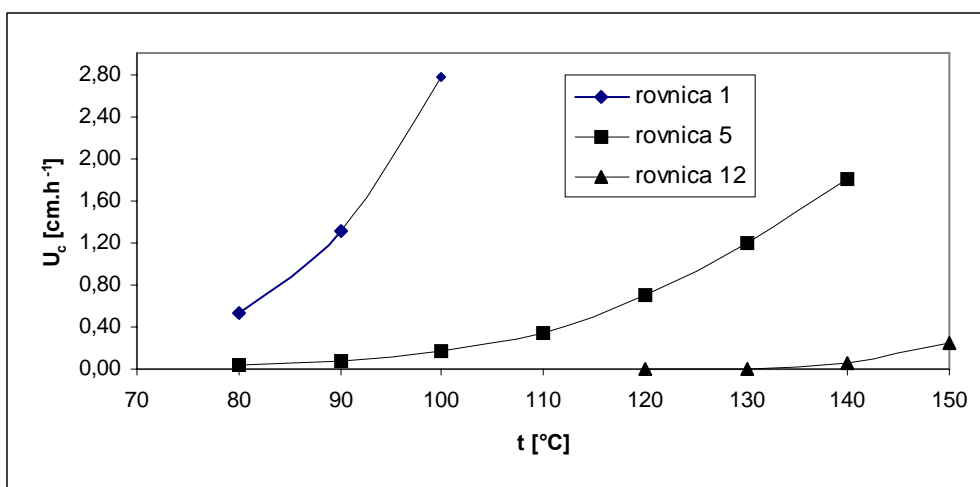
Vplyv steny nádoby tvaru stojateho valca s priemerom D vyjadruje funkcia f_2 :

$$\frac{u_i}{u_0} = f_2 \left(\frac{d}{D} \right) = \left(1 + 2,4 \frac{d}{D} \right)^{-1} \quad ; \quad u_i = u_0 \text{ keď } f_2 = 1, \quad (d/D) \rightarrow 0 \quad (11)$$

Pre výpočet rýchlosti sedimentácie častíc (priemeru d) ovplyvnenej koncentráciou častíc a stenami nádoby (priemeru D) vyplynul z meraní empirický vzťah [k1]:

$$u_c = \frac{\mu}{\rho d} \left(2,33Ar^{0,018} - 1,53Ar^{-0,16} \right)^{13,3} \left(1 + 2,4 \frac{d}{D} \right)^{-1} \varepsilon^n \quad (12)$$

Použitím vzťahov (1), (5) a (12) je možné porovnať rýchlosti sedimentácie sférických častíc (priemeru d) pri meniacich sa podmienkach samostatnej častice, častíc vzájomne sa ovplyvňujúcich a zahrnúť aj vplyv priemeru stien nádoby (priemeru D). Závislosti rýchlosti usadzovania častíc ionexu od teploty vypočítaných pomocou rovníc (1), (5) a (12) sú znázornené na obrázku 1. Pre modelový výpočet sa zvolil priemer častíc 1mm, ich hustota 1020 kg.m^{-3} . Hustota bitúmenovej matrice 1050 kg.m^{-3} sa prepočítavala na príslušnú teplotu podľa vzťahu (13). Dynamické viskozity bitúmenovej matrice sa prepočítavali interpoláciou na príslušnú teplotu pomocou Walterovej rovnice (15). Na určenie koeficientov Walterovej rovnice sa použili experimentálne stanovené dynamické viskozity bitúmenu CS 70/100 pri teplotách 80°C , 100°C , 120°C a 150°C [4].



Obrázok 1 Modelové závislosti rýchlosti usadzovania častíc od teploty matrice

Z rýchlostí sedimentácie vypočítaných pre modelové podmienky usadzovania použitím rôznych rovníc sa zvolili podmienky experimentov. Vychádzalo sa z predpokladu, že podmienky usadzovania častíc ionexov v bitúmenovej matrici najlepšie kopíruje vzťah (5). Množstvá ionexov v priereze usadzovania sa sledovali v troch rôznych valcových nádobách s pomerom priemeru a výšky nádoby (D_1/L_1) = 25mm/170mm, (D_1/L_1) = 40mm/260mm a (D_1/L_1) = 155mm/220mm. Korekcie vplyvu stien nádoby $f_2(d/D)$ vypočítané podľa vzťahu (11) mali pre zvolené nádoby pomerne blízke hodnoty 0,94 ; 0,96 a 0,98.

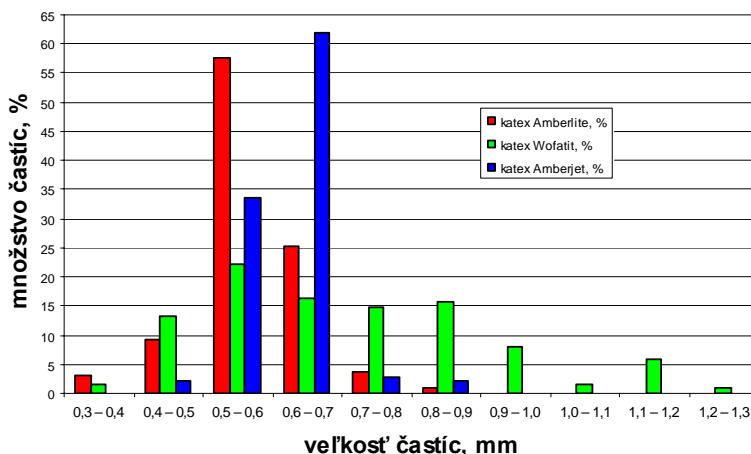
3. Experimentálna časť

3.1 Sedimentácia častíc pri bitúmenácii

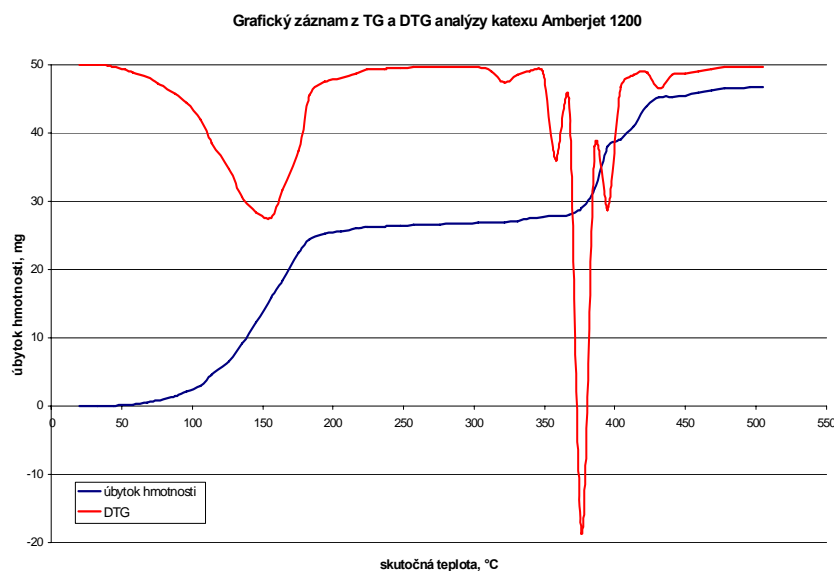
V reálnych podmienkach bitúmenácie ionexov sa vplyv častíc mení s použitým ionexom. Jednotlivé vzorky používaných ionexov majú rôzny interval distribúcií a maxima výskytu priemeru priemerov častíc.

Experimenty sa robili s katexami Amberlite 78, Wofatit RH a Amberjet 1200 Na, ktorých distribúciu priemerov častíc znázorňuje obrázok 2. Porovnanie maxima distribúcie a šírky intervalu priemerov častíc umožňuje posúdiť vhodnosť použitých vzoriek katexov. Vzorka katexu Amberlite 78 je výhodná z hľadiska nižších rýchlostí usadzovania častíc ako vzorka Amberjet 1200 Na, lebo má posunutý interval priemerov častíc k nižším hodnotám. Vzorka katexu Wofatit RH má široký interval priemerov častíc a vysoký obsah častíc s priemerom nad 0,7 mm čo je pre jej použitie nevýhodné.

Zohrievaním na teploty 150°C až 160°C (rýchlosť ohrevu $5^\circ\text{C}/\text{min}$) ionexy pri bitúmenácii uvoľňujú vodu. Táto zmena hmotnosti ovplyvňuje hustotu častíc a tým aj hnaciu silu sedimentácie.



Obrázok 2 Veľkosť častíc ionexov použitých pri experimentoch na sledovanie sedimentácie



Obrázok 3 Analýza katexu Amberjet 1200 Na diferenciálnou termálnou gravimetriou.

Pri teplote cca 70°C dochádzalo k prvej strate hmotnosti – z ionexu sa začala uvoľňovať viazaná vlhkosť. Vlhkosť sa uvoľňuje postupne až do teploty cca 180°C. Pri tejto zmene teploty došlo k strate približne 25 % z pôvodného navážku vzorky. Šírka teplotného intervalu uvoľňovania vlhkosti bola ovplyvnená rýchlosťou ohrevu (5°C/min). Pri pomalšej rýchlosti ohrevu dochádza v porovnaní s rýchlym ohrevom k uvoľneniu väčšieho množstva vody pri rovnakej teplote. Na uvoľnenie 25% vody z katexu pri teplote 150°C až 160°C je potrebný len dlhší čas. K vysušeniu katexu dochádza aj pri teplotách bitúmenácie. Do teploty cca 300 °C je zmena hmotnosti vzorky katexu minimálna. Nad touto teplotou začínajú zmeny v štruktúre katexu, ktoré sa prejavujú zmenami na krivke DTG. Pri teplote cca 360°C začína rozklad katexu a uvoľňovaniu plynných produktov. Katex spĺňa požiadavku bezpečnosti technológie spracovania a úpravy ionexu bitúmenáciou. Jeho teplota rozkladu je o cca 100°C vyššia ako teplota spracovania ionexu, lebo pri bitúmenácii teplota neprekračuje 160°C. Stabilita ionexu pri teplote bitúmenácie nevyklučuje zmeny objemu častíc pri uvoľňovaní vody. Pri strate vody dochádza pravdepodobne k znižovaniu objemu ionexu, následkom je rast jeho hustoty. Naopak strata hmotnosti ionexu v dôsledku úbytku vody jeho hustotu znižuje. Pre katex Amberjet 1200Na je pri teplote 20°C deklarovaná hustota 1211 kg.m⁻³. Zohriatím na teplotu bitúmenácie sa jeho hustota stratou cca 25% hmotnosti zmení. Protichodný vplyv zmeny hmotnosti a objemu pri strate vody z ionexu prakticky znemožňuje experimentálne hustotu stanoviť. Navyše pri zmene objemu ionexu je možná aj zmena priemeru častíc, čo by rýchlosť usadzovania výrazne ovplyvnilo. Ďalšou premennou pri usadzovaní je hustota bitúmenovej matrice. Hnacia sila sedimentácie ionexov

v bitúmenovej matici je daná ako rozdiel hustoty ionexu a hustoty bitúmenu. Rýchlosť sedimentácie sa bude meniť s teplotou aj z dôvodu zmeny hustoty bitúmenu. Hodnota teplotného koeficientu hustoty kvapalných ropných produktov klesá s ich narastajúcou hustotou. Podľa zdrojov v literatúre [5, 6] sa pre ropné produkty s hustotou $1024,4 \text{ kg.m}^{-3}$ až $1074,2 \text{ kg.m}^{-3}$ na prepočet hustoty používa teplotný koeficientu $\alpha = 0,61 \text{ kg.m}^{-3}.\text{deg}^{-1}$. Na prepočet podľa publikovaného vzťahu pre hustotu ρ_t pri teplote t a hustoty ρ_{20} pri teplote 20°C sa používa vzťah:

$$\rho_t = \rho_{20} - \alpha(t - 20) \quad (13)$$

Hustota bitúmenu (CS 100/70) pri 20°C je 1050 kg.m^{-3} (pyknometrické stanovenie). Zahriatím ropného produktu z teploty 20°C (hustota 1050 kg.m^{-3}) na teplotu 150°C sa jeho hustota zníži na hodnotu cca 971 kg.m^{-3} . Výpočet podľa vzťahu (12) platí pre kvapalné produkty ropy. Nezohľadňuje fázové zmeny, ktoré pri zmene teploty vo vzorke prebiehajú. Pri fázových zmenách uhľovodíkov dochádza k výrazným zmenám špecifického objemu. V literatúre [7] sú podrobnejšie spracované údaje o zmenách špecifického objemu a hustoty parafinických uhľovodíkov a voskov pri ich fázových premenách. Pri prechode nad teplotu topenia n-alkánov C_{20} až C_{34} (40°C až 70°C) dochádza k zvýšeniu ich špecifického objemu z cca $1,05 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ na hodnotu cca $1,278 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Tejto zmene špecifického objemu zodpovedá pokles hustoty o cca 170 kg.m^{-3} . Údaje v tabuľke 1 naznačujú spolupôsobenie rozťažnosti kvapaliny a fázových premien zložiek vzorky na zmenu hustoty pri zohrievaní zmesi nasýtených uhľovodíkov mikrokryštalického parafínu.

Tabuľka 1 Zmena hustoty mikrokryštalického parafínu s teplotou [7]

n	$T, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{kg.m}^{-3}$	$t_{n+1} - t_n, ^\circ\text{C}$	$\rho_{n+1} - \rho_n, \text{kg.m}^{-3}$
1	26,9	923,6	-	-
2	52,8	892,1	25,9	-31,5
3	71,1	830,0	18,3	-62,1
4	76,7	802,5	5,6	-27,5
5	82,2	799,9	5,5	-2,6
6	93,3	793,5	11,1	-6,4
7	100,0	789,0	6,7	-4,5
8	115,6	708,5	15,6	-80,5
9	137,8	761,1	22,2	52,6
10	160,0	753,5	22,2	-7,6

Zmena hustoty bitúmenovej matrice pri fázových premenách parafinických uhľovodíkov závisí od ich množstva a štruktúry. Obsah parafinických uhľovodíkov sa v bitúmenoch pohybuje v intervale 7% až 15% hm. Vplyv týchto fázových premien na hustotu bitúmenu nie je v literatúre popísaný. Nie sú známe ani údaje o zmenách hustoty bitúmenu v dôsledku termického rozpadu gélových štruktúr, ktoré sú vytvorené rovnováhou maltenicko – asfaltenických zložiek. Štruktúru a vlastnosti asfaltovej matrice ovplyvňujú aj polymérne prísady. Ako prísady sa najčastejšie sa používajú polyméry uhľovodíkového typu (adičné polyméry), ktoré sú s bitúmenom relatívne dobre miešateľné. Polyetylén (PE), polypropylén (PP) alebo kopolyméry styren-butadién-styrén (SBS) sa často používajú ako modifikátory bitúmenových cestných zmesí. [8,9,10,11,12]. Výrobcovia udávajú hustoty polymérov v tuhých stavoch, spravidla pri 20°C (Tab. 2).

Tabuľka 2 Vlastnosti polymérov

Polymér	Hustota ISO 1183, [g.cm^{-3}]	Bod mäknutia VIKAT ISO 306 A 50, [$^\circ\text{C}$]	Zdroj
BRALEN SA 70-21	0,916	73	[13]
BRALEN SA 70-21	0,914	82	[14]
BRALEN FB 2-17	0,922	92	[13]
BRALEN FB 2-17	0,918	95	[14]
BRALEN RB 2-62	0,922	92	[13]
BRALEN RB 2-62	0,918	95	[14]
PP - kryštalický	0,950	-	
PP- amorfný	0,850	-	

Miešanie polymérov do bitúmenu vyžaduje zohrievanie zložiek nad teplotu ich topenia. Ak teplota pri zohrievaní polyméru prekročí hodnotu prechodu z pevného skupenstva na kvapalné dochádza k skokovej zmene hustoty [13,14]. Závislosť hustoty adičných polymérnych prísad od teploty je v literatúre popísaná pre vysokohustotný polyetylén. Zmena hustoty matrice teda závisí od typu polymérnej prísady a jej množstva a teploty. Prídavkom polymérnych prísad sa mení nielen hustoty zložiek, ale aj viskozita bitúmenovej matrice. Zloženie a teplota ovplyvňuje v sústave ionex – bitúmenová matrica fyzikálne parametre, ktoré sú pre rýchlosť sedimentácie určujúce. K týmto parametrom patrí aj viskozita bitúmenu. Výrazný vplyv viskozity na rýchlosť usadzovania je znásobený jej nelineárnou závislosťou na teplote. Pre vyjadrenie závislosti viskozity uhľovodíkových kvapalín od teploty bolo navrhnutých veľa vzťahov [15,16,17,18,19,20]. Najčastejšie sa používajú logaritmické hodnoty dynamickej alebo kinematickej viskozity, ktoré sú exponenciálnou funkciou teploty:

$$\log(\mu + c) = aT^b \quad \text{alebo} \quad \log(\nu + c) = aT^b \quad (14)$$

kde

T = teplota [°K]

μ = dynamická viskozita [mPa.s]

ν = kinematická viskozita [mm².s⁻¹]

a = korelačný koeficient

b = korekčný koeficient pre zmenu viskozity s teplotou

c = korelačný faktor viskozity

Koeficienty a , b sa môžu stanoviť z experimentálne zistených viskozít uhľovodíkových zmesí pri dvoch rôznych teplotách. Walter použil rovnicu (15) pre kinematickú viskozitu [17] a Merlotra pre dynamickú viskozitu [18]. Obe rovnice sa používajú v logaritmickom tvare s rôznou hodnotou koeficienta c . Vo Walterovej rovnici je hodnota c v intervale 0,6 až 0,8, s menšími hodnotami pre väčšie viskozity. Merlotra používa koeficient c rovný 0,8. Norma ASTM [20] je založená na Walterovej rovnici a predpokladá rovnakú lineárnu závislosť viskozity uhľovodíkov na teplote

$$\log \log(\mu + c) = a + b \log T \quad (15)$$

Koeficienty a , b sa môžu stanoviť z experimentálne zistených viskozít uhľovodíkových zmesí pri dvoch rôznych teplotách. Potvrdilo sa [21], že rovnica (11) sa môže využiť na výpočet viskozity pri zvolenej teplote interpoláciou s dobrou zhodou s experimentálnymi meraniami vo vnútri intervalu dvoch experimentálne zistených bodov.

Ako už bolo spomínané pri vývoji technológie bitúmenácie, zníženie rýchlosti sedimentácie ionexov bolo jedným z dôležitých predpokladov dosiahnutia homogenity produktu. Rozptyl aktivity pozdĺž celého produktu je dôležitý z hľadiska bezpečnosti a ochrany zamestnancov [22] manipulujúcich s produktom, ale v neposlednom rade aj z hľadiska skladovateľnosti bitúmenového produktu v úložisku [23]. Pri chladnutí zmesi ionexov a bitúmenovej matrice sa menia nielen fyzikálne parametre hnacej sily usadzovania, ale aj viskozita. Zohľadnenie závislosti hustoty ionexu, bitúmenu, polymérnych prísad na teplote a pri znalosti viskozity – teplotnej závislosti bitúmenovej matrice môže naznačiť interval očakávaných rýchlostí usadzovania.

3.2 Podmienky experimentov

Na experimenty sa použili bitúmeny CS 70/100 a CS 35/50. Vlastnosti matric sa upravovali modifikáciou polymérmi a vedľajším produktom z výroby svetelného stabilizátora Dastib 845 (označenie prísady: H1804). Do matric sa zakomponovali polyetylény PE SA 70-21, PE RA 7-20, PE ITT a ataktický polypropylén (APP). Základné parametre polymérnych prísad a pripravených matric boli zverejnené [4].

Vzorky na stanovenie sedimentácie ionexov sa odoberali z laboratórneho resp. štvrt prevádzkového zariadenia. Bitúmenová matrica sa miešala s ionexom pri teplote 130°C 4 hodiny. Laboratórne vzorky bitúmenových produktov sa odoberali do valcových nádob priemerom $D = 25\text{mm}$ a výškou $L = 170\text{ mm}$. Na štvrt prevádzkové vzorky sa použili väčšie vzorkovnice ($D = 40\text{mm}$, $L = 260\text{mm}$) a plechovice ($D = 155\text{mm}$, $L = 220\text{mm}$). Vzorkovnice sa naplnili povrch a nechali sa postupne vychladnúť v priebehu 20 hodín. Po vychladnutí sa uskutočnil odber vzorky priečnym rezom na troch miestach. Odobralo sa 5 - 10 g vzorky z vrchu, zo stredu a zo spodku valca. Odoberaté vzorky sa vážili s presnosťou $\pm 0,0005\text{g}$. Vzorka sa umiestnila do zvažného košíčka z hustého nerezového sita (rozmer $\phi = 17\text{ mm}$, $h = 32\text{ mm}$). Košíček sa zavesil do hrdla varnej banky, v ktorej bol chloroform.

Na banku sa pripojil spätný chladič. Bitúmenová matrica sa extrahovala chloroformom. Keď z košíčka vytekal číry bezfarebný extrakt (t.j. ionexy boli čisté, bez zvyškov bitúmenovej matrice), extrakcia sa ukončila. Košíček so vzorkou sa sušil pri 105 °C a po dosiahnutí konštantnej hmotnosti (m_{ik}). Zo známej hmotnosti vzorky (m_{BP}) a hmotnosti prázdneho košíčka (m_k) sa vypočítal obsah ionexov v % m/m v danom mieste odberu vzorky podľa vzorca (16) [1]:

$$S_{ionex} = \frac{m_i}{m_{BP}} \cdot 100 = \frac{m_{ik} - m_k}{m_{BP}} \cdot 100 \quad (16)$$

kde S_{ionex} je obsah suchých ionexov (% m/m) v bitúmenovom produkte z daného miesta odberu.

4. Výsledky

Výsledky z laboratórnych experimentov získané gravimetrickými analýzami vzoriek bitúmenových produktov v nádobách s priemerom 25 mm a výškou 170 mm sú v tabuľke 3. Na miešanie s ionexami sa použil bitúmen CS 70/100 a aditívované matrice. Na výpočet obsahu ionexu vo vzorkách sa použil vzťah (16). Porovnanie obsahu ionexov po extrakcii bitúmenu vo vzorkách odoberaných z vrchu, stredu a zo spodku valca poukazuje na vplyv jednotlivých prísad.

Tabuľka 3 Stanovenie obsahu ionexov, laboratórne pokusy (25/170) pri teplote 130°C

Vzorka bitúmenu	Obsah ionexov [% m/m]			
	vrch	stred	dno	Δ =dno-vrch
CS 70/100				
CS 70/100 bez aditív	51,5	53,1	54	2,5
+ 5 % APP	52,4	52,5	54,9	2,5
+ 10 % APP	50,3	51,9	51,3	1
+ 15 % APP	48,3	50,3	50,7	2,4
+ 0,6 % H1804	49,7	50,6	51,8	2,1
+ 1 % H1804	50,9	53,1	57,3	6,4
+ 1 % H1804 + 10 % APP	47,0	49,2	50,7	3,7
+ 5 % PE SA 70 – 21	48,9	49,6	50,3	1,4
+ 10 % PE SA 70 – 21	49,2	51,1	50,7	1,5
+ 15 % PE SA 70 – 21	49,7	49,4	50,5	0,8
+ 5 % PE RA 7 – 20	50,1	49,5	50,7	0,6
+ 10 % PE RA 7 – 20	48,7	48,5	49,9	1,2
+ 15 % PE RA 7 – 20	52,6	51,5	49,2	-3,4
+ 10 % PE ITT 20	47,8	49,4	50,9	3,1
+ 15 % PE ITT 20	49,2	49,5	50,9	1,7

Pri analýze týchto výsledkov treba brať do úvahy aj vplyv stien na rýchlosť sedimentácie ionexov. Pri pomere $d/D = 0,1\text{mm}/40\text{mm} = 0,0025$ výpočtom zo vzťahu (11) vychádza pre koeficient zmeny rýchlosti usadzovania vo valcovej nádobe hodnota $\bar{\tau} = 0,985$. Koeficient nadobúda hodnotu blízku jednej, čo naznačuje, že vzťah (11) je vhodný len pre pád osamelej častice v tekutom prostredí. Výpočet koeficienta vychádza len z pomeru d/D a nezahrňuje medzerovitosť. Pri zvýšenom obsahu častíc daného priemeru v matrici je počet kontaktov častíc so stenou pravdepodobnejší. Výsledky ukázali, že za týchto podmienok merania je vplyv stien významný. Všeobecne možno konštatovať, že rozdiely obsahu ionexov v rôznych výškach valca pri laboratórnych pokusoch nie sú výrazné. Vzhľadom na podmienky pokusov je zreteľnejšie sledovať rozdiely v obsahu ionexov medzi vrchnou a spodnou vrstvou stĺpca bitúmenového produktu. Najväčší rozdiel sa prejavil pri pridaní 1% H1804 do bitúmenu. Tento produkt spôsobil výrazné zrýchlenie usadzovania ionexov. Vo všetkých ostatných pokusoch s aditívmi (s výnimkou jedného) sa pozorovalo zníženie rýchlosti sedimentácie voči pôvodnému neaditívanému bitúmenu. Pri pokuse s obsahom 15% polyetylénu PE RA 7-20 v bitúmenovej matrici bol obsah ionexov vo vrchnej vrstve vyšší ako na dne. Výsledok naznačuje zmenu pomerov v hnacej sile usadzovania. Podľa laboratórnych experimentov je vhodným aditívom na zníženie sedimentácie PE SA 70-21, RA 7-20 aj PE ITT 20. Vplyv APP je nevýrazný, ale kladný. Produkt H1804 sedimentáciu ovplyvnil negatívne - sedimentácia sa zvýšila.

Laboratórne experimentálne výsledky s použitím tvrdšieho bitúmenu CS 35/50 (Tabuľka 4) potvrdili vplyv zvýšenia viskozity na sedimentáciu ionexov.

Tabuľka 4 Stanovenie obsahu ionexov v BP s použitím bitúmenu CS 35/50 pri teplote 130°C

Vzorka bitúmenu CS 35/50	Obsah ionexov [% m/m]			
	vrch	stred	dno	Δ =dno-vrch
CS 35/50 bez aditív	47,4	48,4	49,9	2,5
+ 5 % APP	48,9	50,0	49,2	0,3
+ 5 % PE SA 70 - 21	49,1	49,9	50,2	1,1
CS 35/50 / CS 70/100 = 3/7	45,5	47,8	50,5	5

Tieto experimenty mali overovací charakter. Zmenou bitúmenu sa znížila rýchlosť sedimentácie, potvrdil sa vplyv pridaných aditív. Bitúmen CS 35/50 sa ukázal nevhodný z technologického hľadiska. Lepšie viskozitné vlastnosti oproti mäkšiemu bitúmenu nevykompenzujú jeho krehkosť ako aj zhoršenie vlastnosti pri manipulácii a transporte.

V tabuľke 5 sú výsledky sledovania priebehu sedimentácie ionexov v bitúmenových maticiach pri zníženej teplote 100 °C.

Tabuľka 5 Stanovenie obsahu ionexov v BP pri zníženej teplote 100 °C

Vzorky bitúmenov CS 70/100 a CS 35/50	Obsah ionexov [% m/m]			
	vrch	stred	dno	Δ =dno-vrch
CS 70/100	48,6	50,5	51,8	3,2
CS 70/100 + 5% APP	49,2	49,4	50,6	1,4
CS 70/100 + 5% PE SA 70 - 21	49,5	50,6	49,7	0,2
CS 35/50 + 5% PE SA 70 - 21	51,2	49,9	49,9	-1,3

Výsledky laboratórných experimentov ukázali pozitívny vplyv skrátenia času chladnutia na usadzovanie ionexov. Nevýhodou zníženia teploty procesu bitúmenácie je zníženie rozpustnosti polymérnych prísad v bitúmene. Vzhľadom na množstvo bitúmenovej zmesi a technologické parametre v štvrti prevádzke a na riadnej bitúmenačnej linke sa ukázalo, že zníženie teploty nie je vhodným riešením.

V tabuľke 6 sú uvedené výsledky sledovania sedimentácie ionexov na vzorkách pripravených štvrti prevádzkovou technológiou bitúmenácie. Vzorky sa odoberali do valca s rozmermi (40x260) mm. Na stanovenie obsahu ionexov po vychladnutí vzoriek sa použila rovnaká metóda ako v prípade laboratórných experimentov.

Aj v prípade experimentov uvedených v tabuľke 4 sa prejavil vplyv stien valcovej vzorkovnice priemeru 40mm. Bol však menej výrazný oproti laboratórnym vzorkám. Pozitívny účinok na zníženie sedimentácie sa ukázal pri všetkých sledovaných polyetylénových prísadách. Zvyšovaním koncentrácie prísad PE SA 70-21 a RA 7-20 v bitúmenovej matici sa znižoval rozdiel v obsahu ionexov medzi spodnou a vrchnou vrstvou. Polyetylénové prísady PE RA 7-20 a PE ITT 20 v prípade 15% koncentrácie spôsobili zvýšenie obsahu ionexov vo vyšších vrstvách. V prípade vzorky PE RA7-20 sa už tento výsledok vyskytol druhý krát (Tab.3 a Tab.4).

Tabuľka 6: Stanovenie obsahu ionexov v BP v nádobách (40x260) pri teplote 130°C

Vzorka bitúmenu CS 70/100	Obsah ionexov [% m/m]			
	vrch	stred	dno	Δ =dno-vrch
+1 % H1804	50,6	53,1	58,1	7,5
+1 % H1804 + 10 % APP	46,7	47,5	49,2	2,5
+5 % PE SA 70 - 21	50,7	51,5	52,2	1,5
+10 % PE SA 70 - 21	49,1	50,2	50,5	1,4
+15 % PE SA 70 - 21	49,4	51,1	49,9	0,5
+5 % PE RA 7 - 20	50,0	50,5	50,6	0,6
+10 % PE RA 7 - 20	46,1	47,3	49,1	3
+15 % PE RA 7 - 20	51,3	51,1	49,5	-1,8
+10 % PE ITT 20	50,5	50,8	52,4	1,9
+15 % PE ITT 20	51,6	50,3	50,0	-1,6

Pokusy s usadzovaním ionexov zo štvrti prevádzkového bitúmenačného zariadenia sa realizovali aj do plechovíc s priemerom 155mm a výškou 220mm. Plechovice sa po zatuhnutí rozrezali pozdĺžne a vzorky sa odoberali z vrchu, stredy a z dna. Miesto odberu vzorky sa v jednotlivých výškach valca volilo smerom do stredy od steny valca. V strede valca resp. najbližšie k jeho stredy sa predpokladá najvyššia rýchlosť sedimentácie. Vyhodnotenie

sedimentácie (Tab. 7), porovnanie percentuálneho zastúpenia ionexov sa robilo rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcich prípadoch.

Tabuľka 7 Porovnanie obsahu ionexov vo vzorkách bitúmenového produktu v nádobách rozmerov (155x220) mm pri 130°C

Vzorka bitúmenu CS 70/100	Obsah ionexov [% m/m]			
	vrch	stred	dno	Δ =dno-vrch
+ 1 % H1804	24,3	54,1	61,9	37,6
+ 1 % H1804 + 10 % APP	27,5	43,6	52,4	24,9
+ 5 % APP	18,0	49,2	59,6	41,6
+ 10 % APP	30,1	49,6	51,2	21,1
+ 15 % APP	45,5	48,9	50,6	5,1
+ 5 % PE SA 70 - 21	41,9	51,5	56	14,1
+ 10 % PE SA 70 - 21	48,4	49,6	51,2	2,8
+ 15 % PE SA 70 - 21	49,3	49,1	50,3	1
+ 5 % PE SA 70 - 21 + 1% H1804	35,3	49,3	55,4	20,1
+ 10 % PE SA 70 - 21 + 1% H1804	45,0	48,4	50,6	5,6
+ 15 % PE SA 70 - 21 + 1% H1804	44,7	48,6	49,8	5,1
+ 5 % PE RA 7 - 20	50,0	50,4	51,6	1,6
+ 10 % PE RA 7 - 20	49,8	51,2	49,6	-0,2
+ 15 % PE RA 7 - 20	51,2	51,4	50,2	-1
+ 10 % PE ITT 20	50,3	51,1	51,3	1
+ 15 % PE ITT 20	47,7	48,6	49,8	2,1

Vyhodnotenie obsahu ionexov v rôznych výškach vzorkovnice s najväčším priemerom umožnilo posúdiť vplyv prísad na znižovanie usadzovania. Tieto výsledky majú najlepšiu vypovedajúcu hodnotu pre zovšeobecnenie poznatkov. Jednoznačne sa potvrdil negatívny vplyv produktu H1804 na znižovanie sedimentácie. V prípade potreby ochrany matrice pred oxidáciou je nevyhnutné použiť iný typ prísady. Ataktický polypropylén APP najmenej ovplyvnil sedimentáciu ionexov. Porovnanie účinku polyetylénových prísad ich pri rovnakom obsahu v bitúmenovej matrici ukázalo nasledovné poradie rýchlosti sedimentácie:

$$\text{PE RA 7-20} < \text{PE SA 70 - 21} < \text{PE ITT 20}$$

Zaujímavé výsledky sa dosiahli pri použití polyetylénovej prísady PE RA 7-20. Táto prísada pri všetkých pokusoch v koncentrácii 15% m/m v matrici spôsobila neočakávanú zmenu v koncentrácii ionexov v rôznej výške stĺpca vzorkovnice valcového tvaru. Vyššia koncentrácia ionexu v bitúmenovej matrici na vrchu valca vzorkovnice oproti obsahu ionexov v nižších vrstvách je prekvapujúca. Do akej miery možno toto pozorovanie vysvetliť zmenou hnacej sily pohybu častíc spôsobenej závislosťou hustôt zložiek bitúmenového produktu od teploty by mohli zodpovedať experimentálne zisťované teplotné funkcie týchto veličín. Z praktického hľadiska by bolo optimálne nastaviť systém tak, aby sa pri vyšších teplotách (chladnutie od 150°C do 130°C) obmedzovala rýchlosť usadzovania ionexov nízkou hnacia sila (malé rozdiely hustoty častice a matrice) a pri nižších teplotách (od 130°C do 80°C) bol dominantný vplyv vysokej viskozity matrice.

5. Záver

Požiadavka rovnomerného rozptylu rádioaktivity v bitúmenovom produkte, v ktorom sú zakomponované dekontaminačné odpady viazané v ionexoch, je základom pre technológiu bitúmenácie. Experimenty potvrdili, že pri bitúmenácii ionexov je potrebné aditívovať bitúmen, t. j. pripraviť vhodnú bitúmenovú matricu, v ktorej sa zníži rýchlosť sedimentácie ionexov počas chladnutia produktu. Ako prísady na zlepšenie vlastností bitúmenovej matrice sa využili syntetické polyméry. Pri laboratórnych a štvrtí prevádzkových experimentoch sa použili aditíva: produkt H1804, ataktický polypropylén APP, komerčné polyetylény: PE SA 70-21, PE ITT 20, PE RA 7-20. Pripravili sa bitúmenové matrice aditívované polymermi, do ktorých sa zakomponovali ionexy v množstve 50 % z hmotnosti matrice. S takto pripravenými vzorkami sa zrealizovali skúšky usadzovania ionexov pri zvolených teplotách. Po vychladnutí, zatuhnutí matrice sa urobil odber vzoriek na stanovenie sedimentácie z vrchu, zo stredu a z dna skúšobného valca, resp. plechovice. Na základe získaných výsledkov možno vysloviť uvedené závery:

- Laboratórne experimenty hodnotenia obsahu ionexov v skúšobných valcoch priemeru 25 mm ukázali, že pri vysokom obsahu ionexov v matrici (50% m/m) je vplyv stien na

- usadzovanie významný. Vzťahy pre korekciu rýchlosti usadzovania vplyvom stien získané z literatúry nezahrňujú vplyv medzerovitosti matric.
- Porovnanie experimentov na vzorkách s priemerom 40mm zo štvrtí prevádzky s laboratórnymi pokusmi ukázalo zhodu. Výsledky naznačili, že ani 40mm priemer skúšobného valca nie je na hodnotenie procesu sedimentácie z hľadiska vplyvu stien optimálny.
 - Výsledky merania obsahu ionexov v bitúmenových matriciach získané z meraní v plechoviciach (155/ 220) mali najvyššiu hodnotu.
 - Produkt H1804, odpad z výroby antiozonantu DASTIB, ktorý môže chrániť matricu pred oxidáciou výrazne zhoršuje vlastnosti matrice, zvyšuje sedimentáciu ionexov a je v bitúmenačnom procese nepoužiteľný.
 - Použitie ataktického polypropylénu sa ukázalo nevýrazné. Nízka hustota tohto polyméru je nevýhodou. Problémom je aj rôzny obsah vody vo vzorkách APP.
 - Najvýraznejší účinok na zníženie sedimentácie ionexov mali matrice modifikované polyetylénmi: RA 7-20, RA 7-20, ITT 20.
 - Porovnanie účinku polyetylénových prísad pri ich rovnakom obsahu v bitúmenovej matrici ukázalo nasledovné poradie rýchlosti sedimentácie:
 - PE RA 7-20 < PE SA 70 – 21 < PE ITT 20
 - Ako najvhodnejšie aditívum na zníženie sedimentácie sa prejavil PE ITT 20 v množstve 10 % z hmotnosti asfaltu, avšak hodnotenie matrice nepozostáva len z hodnotenia sedimentácie, ale samozrejme aj z hodnotenia ďalších kvalitatívnych vlastností, ako aj z ekonomického hľadiska.
 - Zníženie teploty pri bitúmenácii nie je vhodné z dôvodu rozpustnosti aditív, dávkovania, i keď vplyv teploty sa na zníženie sedimentácie logicky prejavil.
 - Použitie asfaltu typu CS 35/50 nemalo pozitívne výsledky najmä z hľadiska kvality bitúmenového produktu. Veľmi tvrdý a krehký produkt a v nevhodné vlastnosti tohto asfaltu ho znevýhodňujú pre využitie v technológii bitúmenácie z hľadiska transportu a skladovania.

Literatúra

- [1] Svitoková M.: Dizertačná práca „Minimalizácia rádioaktívnych odpadov“, MTF STU, Trnava, 2010.
- [2] Kossaczky E., Surový J.: Chemické inžinierstvo I, SNTL, Bratislava, 1963 str.213.
- [3] Čerňanský A., Peciar M.: Separáčne procesy I. Hydromechanické procesy, Vydavateľstvo STU v Bratislave, 2008, str. 196 –198, ISBN 978-80-227-2800-3.
- [4] Svitoková M., Daučík P.: Petroleum and Coal 52(1) 11-17(2010).
- [5] IP 160/68 Density, specific gravity, or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products.
- [6] ASTM D1298-99 Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity).
- [7] Freund M., Csikos R., Keszthelyi S., Mózes Gy.: Paraffin Products. Properties, Technologies, Applications. Akadémia Kiadó, Budapest, 1982, p.98, ISBN 963-05-2680-8.
- [8] Ho S, Church R., Klassen K., Law B., MacLeod D., Zanzotto L.: Can. J. Civ. Eng. 33(8): 968–981 (2006) |doi:10.1139/L06-044 | © 2006 NRC Canada.
- [9] Changqing Fang ; Tiehu Li ; Zengping Zhang ; Xin Wang: Polymer composites 2008, vol. 29, n°10, pp. 1183-1187, ISSN 0272-8397 .
- [10] Abreu F. O. M. S., Forte M. M. C, Liberman S. A.: Journal of Applied Polymer Science Volume 95 Issue 2 (2004) 254 – 263.
- [11] Cong Y., Huang W., Liao K.: Petroleum Science and Technology, Volume 26, Issue 3(2008) 346 – 352.
- [12] Canto L. B ; Hage E. ; Pessan L.: Journal of Applied Polymer Science vol. 102, n°6 2006) 5795-5807 ISSN 0021-8995 .
- [13] <http://cesar.fme.vutbr.cz/cgi-bin/toMAC.cs/informace/plasty/Bralen.htm> .
- [14] http://www.tvkpolska.pl/katalogi/LDPE_large.pdf .
- [15] Wauquier J.P.: Petroleum Refining. Crude Oil, Petroleum Products, Process Flowsheets. Editions Technip Paris 1995, ISBN 2-7108-0685-1 p.128.
- [16] Ducoulombier D., Zhou H., Bonet C., Peyrelasse J., Xans P.: J. Phys. Chem 90(8), 1692, 1986.
- [17] Walter C.: Maschinenbau 10,671 (1931), Erdöl u Tier 7, 382 (1931), Öl und Kohle 1, (1933) 71.
- [18] Merlotra K.A.: Can. J. Chem Eng. 68, 839 (1990).

- [19] Umstätter H.: Kolloid Z. 90, 172 (1940).
- [20] ASTM D341 - 03 Standard Test Method for Viscosity-Temperature Charts for Liquid Petroleum Products.
- [21] Daučík P., Hadvová M., Ambro J., Višňovský J.: Acta Chimica Slovaca VOL.1, No. 1. (2008) 43-57, ISBN 9*78-80-227-257-4.
- [22] Zákon NR SR č. 124/2006 Z.z. o bezpečnosti a ochrane zdravia pri práci o zmene a doplnení niektorých zákonov.
- [23] Limity a podmienky prevádzky RÚ RAO, A-02/RÚ RAO, 2005.