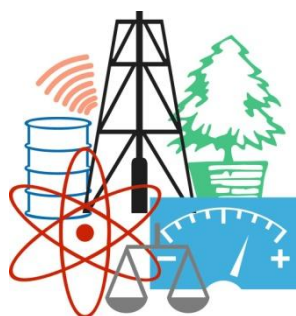


WASTE FORUM



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 2016

No. 5

Pages 245 – 337

Patron čísla / Patron od the issue

Fakulta technologie ochrany prostředí
Vysoké školy chemicko-technologické v Praze
a dále ALS Czech Republic, s.r.o., Bioanalytika CZ, s.r.o.,
Chromservis, s.r.o., Pragolab, s.r.o., Vodní zdroje Ekomonitor, s.r.o.



FAKULTA TECHNOLOGIE
OCHRANY PROSTŘEDÍ
VŠCHT PRAHA



Bioanalytika CZ

EKOMONITOR

CHROMSERVIS®

pragolab

OBSAH / INDEX	
Úvodní slovo šéfredaktora / Editorial	247
Pro autory / For authors	248
Využití vyšší teploty promývacího činidla na odstranění polyaromatických uhlovodíků z půdy	249
The use of the washing medium with higher temperature for the removal of polyaromatic hydrocarbons from the soil	
<i>Antonín BERVIC, Marek ŠÍR, Jiří KROUŽEK, Pavla HRYCHOVÁ</i>	
Využití směsné kultury aktivovaného kalu ke studiu inhibičních účinků stříbra	256
The use of the activated sludge to study the inhibitory effects of silver	
<i>Pavčina ČIHÁKOVÁ, Jana ZUZÁKOVÁ, Jana ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ</i>	
Možnosti stanovení nedopalu v popelu z biomasy	270
Study of methods for determination of unburned carbon in ash from biomass	
<i>Josef FARTÁK, Ivo JIŘÍČEK</i>	
Použití polymerních sorbentů Amberlite XAD-4, XAD-8 pro odstranění xylenu z vody	276
Utilization of polymeric sorbents Amberlite XAD-4, XAD-8 for removal of xylene from water	
<i>Yelena GORDYATSKAYA, Luděk JELÍNEK</i>	
Pěstování zelené řasy <i>Scenedesmus cf. acutus</i> s využitím digesčních zbytků	284
Cultivation of green algae <i>Scenedesmus cf. acutus</i> with the use of digestion residues	
<i>Pavla HRYCHOVÁ, Marek ŠÍR, Antonín BERVIC</i>	
Možnosti automatizace při práci s ionexovými kolonami v laboratorních podmínkách	290
Automation of operations with column packaged by ion exchange resin in laboratory conditions	
<i>Jiří MIKEŠ, Luděk JELÍNEK</i>	
Záchyt CO₂ na hydrotalcitech za vysokých teplot	295
CO ₂ capture on hydrotalcite-like compounds at high temperatures	
<i>Barbora MIKLOVÁ, Marek STAF, Veronika VRBOVÁ, Lenka JÍLKOVÁ</i>	
Vliv termické desorpce na mobilitu kovů v zeminách	306
Influence of thermal desorption on mobility of heavy metals in soils	
<i>Andrea SÝKOROVÁ, Karolína KEPRTOVÁ</i>	
Elektrochemická charakterizace oxidické vrstvy na slitině zirkonia E110G pre-exponované za podmínek VVER	311
Electrochemical characterization of oxide layer on zirconium alloy E110G exposed to WWER environment	
<i>Lukáš TŮMA, Michal NOVÁK, Aneta KRAUSOVÁ, Jan MACÁK</i>	
Porovnání ekotoxicity lehkého cyklového oleje, motorové nafty a bionafty	319
Comparison of the ecotoxicity of the light cycle oil, diesel oil and biodiesel	
<i>Veronika VÁCHOVÁ</i>	
Biooxidační filtry na skládkách odpadu	326
Biooxidate filters on landfills	
<i>Klára VONDRAKOVÁ, Marek ŠÍR</i>	
Nerecenzované a komerční příspěvky / Not peer-reviewed and commercial papers	333

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. Vychází od roku 2008.

Ročník 2016, číslo 5 (mimořádné)

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

Adresa redakce: CEMC, ul. 28. pluku 25, 100 00 Praha 10, ČR, fax: +420/274 775 869

Šéfredaktor: Ing. Ondřej Procházka, CSc., tel.: (+420) 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 Černík, 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. Ing. Lucie Obalová, Ph.D., Ing. Miroslav Punčochář, CSc., DSc., doc. Ing. Miroslav Škopán, CSc, prof. Ing. Lubomír Šooš, PhD.

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 14. 11. 2016. Vychází: 23. 12. 2016



Úvodní slovo šéfredaktora

Vážení čtenáři,

máte před sebou mimořádné číslo tohoto časopisu vydané na přání a ve spolupráci s Fakultou technologie ochrany prostředí (FTOP). Číslo obsahuje 11 příspěvků, které zazněly na konferenci „Zimní 4elements 2016“ pořádané zmíněnou fakultou a které její programový výbor doporučil k uveřejnění v tomto časopisu. Všechny příspěvky následně prošly řádným recenzním řízením.

Konference vznikla v roce 2014 jako prostředek vzájemné komunikace mezi jednotlivými výzkumnými týmy v rámci zmíněné fakulty. Účelem je na jednom fóru prezentovat řešení problémů spojených se všemi elementy tvořícími svět: vodou, vzduchem, zemí a energií (ohněm). Cílem je navodit diskusi zejména mezi studenty postgraduálního studia a zároveň reprezentovat výzkum prováděný na FTOP navenek. Z toho důvodu se organizátoři rozhodli vybrané příspěvky zveřejnit touto cestou.

Na závěr těchto řádek zvu všechny čtenáře tohoto čísla na symposium Výsledky výzkumu a vývoje pro průmyslovou a komunální ekologii ODPADOVÉ FÓRUM 2017, které se koná v rámci TVIP 2017 21. až 23. 3. 2017 v Hustopečích. Termín pro přihlášky příspěvků je 15. 1. 2017. Další informace na www.tvip.cz.

Ondřej Procházka

Editorial

Dear readers,

this issue was created on request and in cooperation with the Faculty of Environmental Technology. The issue includes 11 papers that were presented during the conference “Winter 4 elements 2016” organized by the Faculty and which have been recommended for publication by its program committee. All papers had undergone proper peer-review process.

The Conference was established in 2014 as a means of communication between individual research teams under the Faculty. The purpose is to present solutions to the problems associated with all the constituent elements of the world: water, air, land and energy. The aim is to bring the debate especially among graduate students and to introduce research conducted at the Faculty. For this reason, the organizers have decided to publish selected contributions in Waste Forum.

I would also like to invite you all to visit the symposium The results of research and development for industrial and municipal ecology ODPADOVÉ FÓRUM 2017, which takes place within TVIP 2017 in March 21-23., 2017 in Hustopeče town. The deadline for submissions is January 15, 2017. Please find more information on www.tvip.cz.

Ondřej Procházka

Pro autory

Časopis 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-stránkách časopisu v sekci **Pro autory**. Ve snaze dále rozšiřovat okruh možných recenzentů žádáme autory, aby současně s příspěvkem napsali tři tipy na možné recenzenty, samozřejmě z jiných pracovišť než je autor či spoluautory. Je vždy dobré mít rezervu.

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

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

Uzávěrka dalšího čísla časopisu WASTE FORUM je 8. ledna 2017, další pak 8. dubna.

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. **Due to the personal connection of the editorial staff with the editors of the professional monthly journal ODPADOVE FORUM, authors need to clearly state that their manuscripts are intended for publication in WASTE FORUM.**

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.***

Publication of the articles is generally free. However, revenue to cover at least the necessary external costs associated with the issuance of the magazine, we select a symbolic fee for the publication of gratitude grant agency or a statement that the article was created as part of a project solution.. The fee is **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 January 8, more on April 8, 2017.

Využití vyšší teploty promývacího činidla na odstranění polyaromatických uhlovodíků z půdy

Antonín BERVIC, Marek ŠÍR, Jiří KROUŽEK, Pavla HRYCHOVÁ

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Technická 5, 166 18 Praha 6

e-mail: Antonin.Bervic@vscht.cz

Souhrn

Příspěvek představuje výsledky experimentů sledujících vliv teploty na účinnost sanační technologie založené na principu promývání kontaminované matrice. Byly použity tři pracovní promývací roztoky surfaktantů (neiontové surfaktanty Triton – X100 a Tween 80 a aniontový surfaktant dodecylsulfát sodný). Pro modelování byl použit kontaminant v podobě naftalenu. Experimenty probíhaly při teplotě 20 °C a 50 °C pro určení vlivu teploty na kapacitu solubilizačního roztoku a na přestup kontaminantu z matrice do roztoku promývacího činidla. Výsledky prokázaly, že jak výběr vhodného činidla, tak i zvýšení teploty ovlivňuje účinnost přenosu kontaminantu z pevné matrice do promývacího činidla.

Klíčová slova: Surfaktant, sanační promývání, kontaminace půdy, polyaromatické uhlovodíky, teplá voda, naftalen

Úvod

Význam využití povrchově aktivních látek pro čištění znečištěné půdy nebo vody stále roste, jak pro odstranění organické kontaminace, tak i pro odstranění těžkých kovů nebo radionuklidů.¹ Ve srovnání s vodou se při použití roztoku povrchově aktivní látky dosahuje vyšších rychlostí sanace dané lokality.²

Povrchově aktivní látka neboli surfaktant představuje heterogenní molekulu s dlouhým řetězcem, která obsahuje hydrofobní a hydrofilní skupinu. Surfaktanty se dají rozdělit podle jejich přípravy na syntetické a biosurfaktanty a v závislosti na povaze hydrofilní skupiny rozeznáváme povrchově aktivní látky jako aniontové, kationové a neiontové. Působením surfaktantů dochází ke snížení mezifázového napětí na rozhraní polární / nepolární fáze. Po dosažení určité koncentrace povrchově aktivní látky v roztoku, tzv. kritické micelární koncentrace (KMK), dochází ke zvýšení rozpustnosti a mobility hydrofobních látek v důsledku jejich zabudování do micel tvořených surfaktantem, neboli dojde k micelární solubilizaci.²

Hlavními faktory, které by měly být sledovány při výběru povrchově aktivní látky, jsou účinnost, celkové náklady, biologická rozložitelnost, nízká toxicita pro člověka, zvířata a rostliny a nízká adsorpce na půdu a nízké povrchové napětí. Vzhledem k tomu, že běžné minerální prostředí a půdy jsou záporně nabitě, je účinnější použít pro sanaci aniontové nebo neiontové povrchově aktivní látky, které jsou méně sorbované na půdní matrici, než kationový typ.³

Další faktor, který ovlivňuje účinnost dekontaminace, je koncentrace daného činidla nebo teplota, která ovlivňuje rozpustnost kontaminantu do surfaktantu. V některých studiích se uvádí, že účinnost promývání lze také zvýšit přidáním anorganické sole do promývacího činidla (například NaCl, Na₂SO₄, Na₅P₃O₁₀, Na₂CO₃ a Na₂SiO₃), tyto sole mohou totiž reagovat s organickými kyselinami, obsaženými v ropě, za vzniku in situ povrchově aktivní látky, která dále zvyšuje, vedle zasakování činidla, účinnost odstranění dané kontaminace.⁴ Velice důležitým faktorem při výběru surfaktantu je jeho toxicita, proto se stále častěji využívají biosurfaktanty (které kromě nižší toxicity mají i vyšší biologickou rozložitelnost) nebo samotná teplá voda.⁵⁻⁶

Experimentální část

Základní vlastnosti použitých povrchově aktivních látek byly stanoveny následujícím způsobem. Povrchové napětí bylo změřeno pomocí školního tenziometru K6 (Kruss GmbH) Du Noüyho metodou odtrhávání prstence. Se zvedáním kroužku z platiny se zvedá i meniskus zkoumané kapaliny až do fáze odtržení menisku a navrácení do výchozí pozice. Maximální povrchová síla nutná pro výpočet povrchového napětí je pak zaznamenána těsně před fází odtržení. Minimální povrchové napětí (MPN) bylo určeno z grafických závislostí povrchového napětí na koncentraci surfaktantu. Metodou měření povrchového napětí byla určena kritická micelární koncentrace (KMK). S rostoucí koncentrací surfaktantů dochází k poklesu povrchového napětí, dokud není dosaženo KMK. Při jejím dosažení dochází ke skokové změně hodnot povrchového napětí. KMK byla stanovena tak, že odpovídající části grafu byly proloženy regresními přímkami a určen jejich průsečík. Pro experimenty byly připraveny roztoky surfaktantů o koncentraci vyšší, než je jejich kritická micelární koncentrace, aby bylo dosaženo solubilizačního efektu a zároveň má vyšší koncentrace surfaktantu významný vliv na vyšší soulubilizační kapacitu, než při použití koncentrace kritické. Zbylé vlastnosti byly zjištěny od výrobce.

Metoda je založena na schopnosti roztoků surfaktantu solubilizovat nepolární a slabě polární látky tvořící fázi. V systému vodný roztok surfaktantu / nepolární látka je část této nepolární fáze solubilizována do vodného roztoku. Množství organické látky převedené mezi fázemi je značně závislé na typu a koncentraci surfaktantu a na typu organické látky. Dalším vstupním parametrem byla v rámci těchto experimentů právě teplota roztoku.

Tabulka 1: Základní vlastnosti použitých surfaktantů

Surfaktant	Triton X-100	Tween 80	SDS
Typ	alkylphenolpolyethoxylátový surfaktant, neiontový	polyoxyethylensorbitanový surfaktant, neiontový	dodecylsulfát sodný, aniontový
Kritická micelární koncentrace (mg/l)	143	17	1500
Minimální povrchové napětí (mN/m)	33	42	32
Molekulová hmotnost (g/mol)	624	605	288
Toxicita	není toxický	není toxický	není toxický
Výrobce	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
Cena (velikost balení/Kč)	500 ml / 1698	500 ml / 1476	100 g / 3483

Experimenty, které sledovaly solubilizaci naftalenu v různých činidlech a za různé teploty, probíhaly následujícím způsobem. Nejprve byly připraveny pracovní roztoky tří surfaktantů o koncentraci c (Triton X-100) = 500 mg/l, c (Tween 80) = 500 mg/l a c (SDS) = 2000 mg/l. Koncentrace SDS byla zvolena záměrně o něco vyšší než předchozích dvou surfaktantů, neboť má relativně vysokou kritickou micelární koncentraci. V dalším kroku byla připravena první solubilizační řada tak, že do jednotlivých baněk bylo vždy odměřeno 50 ml pracovního roztoku a poté byl přidán nadbytek naftalenu, aby byla vytvořena fáze. Baňky byly umístěny na laboratorní třepačku na 24 hodin při intenzitě třepání 100 RPM. Druhá solubilizační řada byla zpracována obdobně, akorát třepání probíhalo při 50 °C na topné desce. Obě řady byly následně ponechány v klidu, dokud nedošlo k rozdělení fází. Další experimenty, které měly za cíl sledovat kinetiku procesu solubilizace, probíhaly podobným způsobem, jen s tím rozdílem, že bylo použito 150 ml pracovního roztoku.

U experimentu, který sledoval závislost množství solubilizovaného naftalenu na koncentraci surfaktantu, byla připravena koncentrační řada v rozmezí c (Triton X-100) = 250, 333 a 500 mg/l.

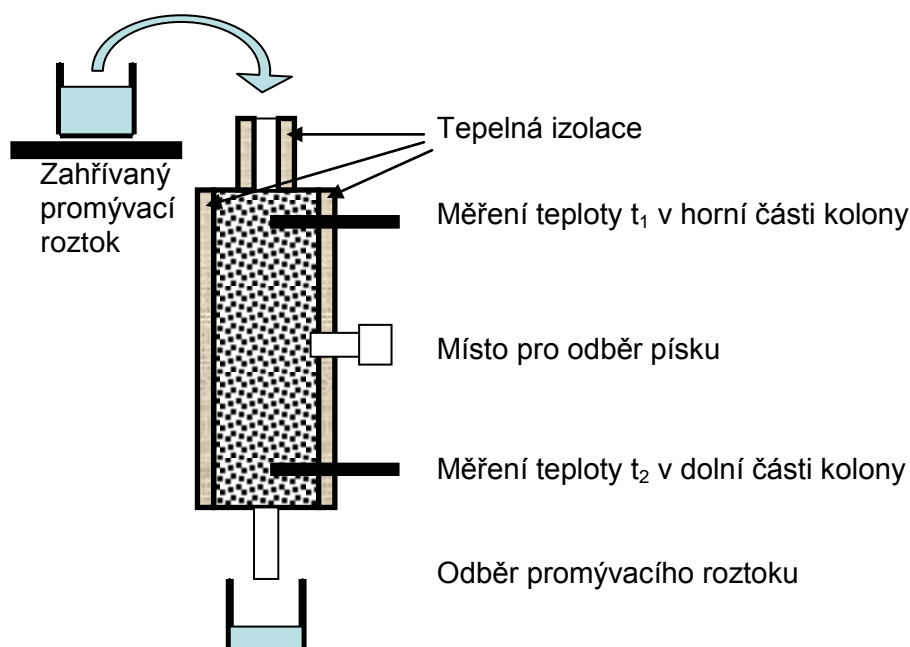
Všechny vzorky vodné fáze (roztok surfaktantu se solubilizovaným naftalenem) byly poté extrahovány hexanem intezivním třepáním ve vialce v objemovém poměru vodná fáze : hexan = 2 : 7 po dobu 15 minut. Extrakt byl v případě potřeby naředěn a analyzován pomocí plynového chromatografu Focus GC (Thermo Electron Corporation) vybaveným kolonou TR-V1 (30m, ID 0,25 mm, 1,4 μ m) a hmotnostním detektorem DSQ (Thermo Electron Corporation).

Na základě dat z předchozích experimentů byly navrženy kolonové promývací experimenty, které měly za cíl kvantifikovat vliv teploty na účinnost (rychlost) odstraňování organického kontaminantu z modelové matrice. Jako matrice pro promývání byl použit homogenní modelový písek o velikosti zrn 2,2 – 2,4 mm. Tento písek byl zvolen kvůli dobré hydraulické propustnosti a homogenitě. Dále byl písek uměle homogenně kontaminován naftalenem na koncentraci 30 mg naftalenu na 1 kg písku následujícím způsobem.

Nejdříve bylo 50 mg naftalenu rozpuštěno v 50 ml pentanu, tento roztok byl dále smíchán s 1,5 kg suchého písku tak, aby došlo k rovnoměrnému zvlhčení celého objemu písku a celý objem písku byl následně promícháván v uzavřené nádobě na překlápěcí třepačce po dobu tří hodin. Po homogenizaci byl písek vysypán a rozvrstven na velké ploše, díky čemuž došlo k rychlému odpaření pentanu (a malé části naftalenu). Suchý písek kontaminovaný naftalenem byl opět následně promícháván v uzavřené nádobě na překlápěcí třepačce po dobu tří hodin a poté uskladněn po dobu jednoho měsíce před samotným naplněním dvou skleněných kolon o objemu 330 ml.

Poté byly sestaveny dvě kolony, přičemž v jedné koloně docházelo k opakovanému promývání vsádky kontaminovaného písku externě ohříváním roztokem surfaktantu (Triton X-100 při 55 °C) a ve druhé koloně k promývání roztokem surfaktantu při laboratorní teplotě (Triton X-100 při 22,5 °C). Během experimentu byly pravidelně odebírány vzorky kontaminovaného písku z odběrového místa uprostřed kolony. Dále byly odebírány vzorky promývacího roztoku po průchodu kolonou. Vzorky byly extrahovány hexanem intezivním třepáním ve vialce v objemovém poměru vodná fáze : hexan = 1 : 5 po dobu 15 minut a následně analyzovány plynovým chromatografem s hmotnostní detekcí.

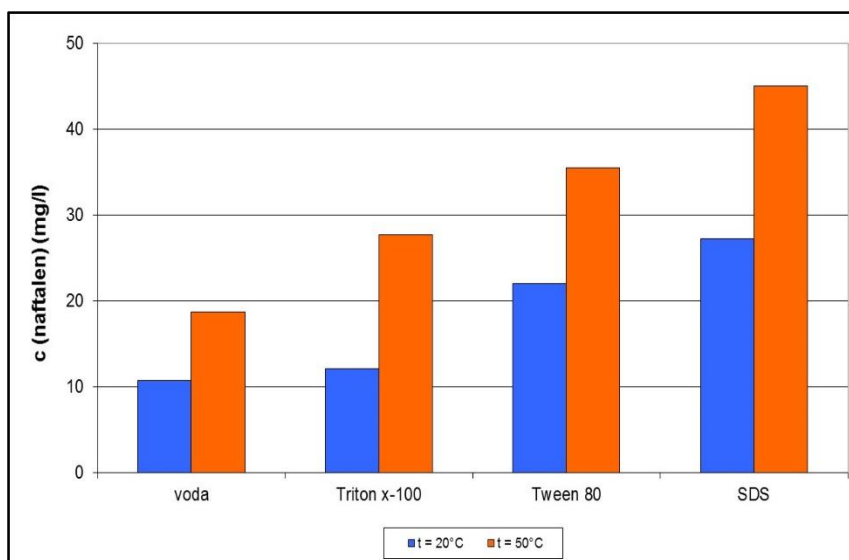
Schéma kolonového promývacího experimentu s externě ohříváním roztokem surfaktantu je uvedeno na následujícím obrázku 1.



Obrázek 1: Schéma kolonového promývacího experimentu – promývání ohřátým roztokem surfaktantu

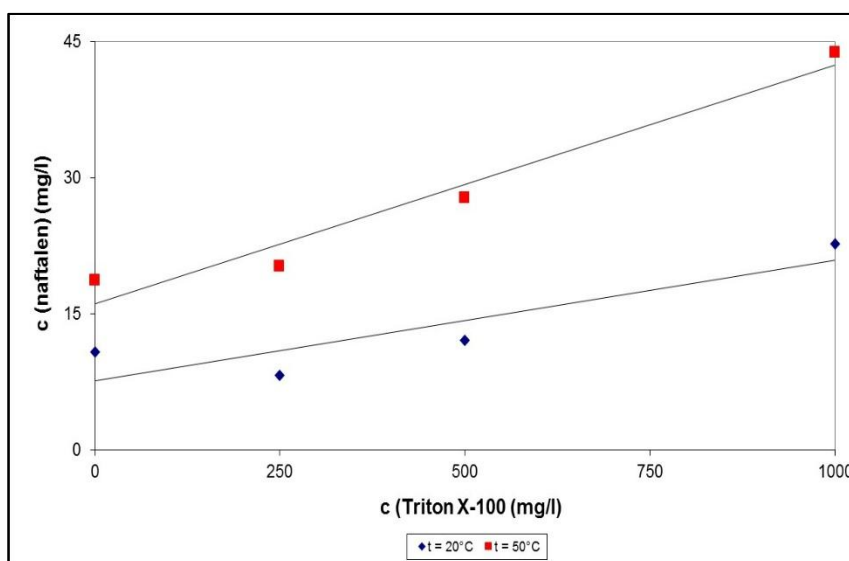
Výsledky a diskuse

V následujících grafech jsou uvedeny výsledky vsádkových solubilizačních experimentů při dvou pracovních teplotách.



Obrázek 2: Množství solubilizovaného (rozpuštěného) naftalenu v závislosti na činidle a teplotě. Koncentrace c (Triton X-100) = 500 mg/l, c (Tween 80) = 500 mg/l, c (SDS) = 2000 mg/l

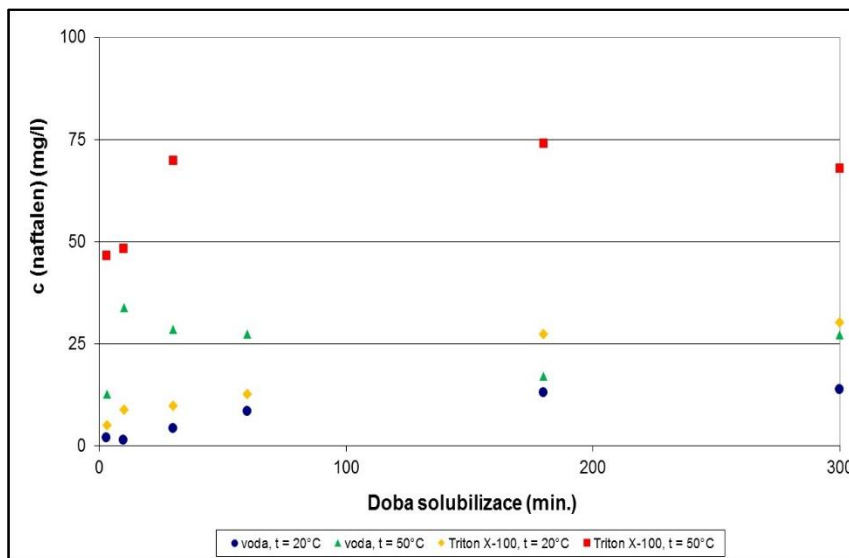
Z grafu (obrázek 2) je patrné, že nejlepší solubilizační vlastnosti měl dodecylsulfát sodný, ten byl ale použit v roztoku se čtyřnásobnou koncentrací oproti Tritonu X-100 a Tweenu 80 (kvůli jeho vysoké KMK). Jako další nejvhodnější surfaktant se na první pohled zdá Tween 80, ale vzhledem k tvorbě špatně rozrazitelných emulzí byl nakonec pro další experimenty zvolen Triton X-100. Dále je vidět, že při nárůstu teploty z 20 °C na 50 °C se při solubilizaci naftalenu projevuje nárůst účinnosti, který není dán pouhým zvýšením rozpustnosti vzhledem k samotné teplotě, ale i zvýšením schopnosti surfaktantu vázat daný kontaminant.



Obrázek 3: Množství solubilizovaného (rozpuštěného) naftalenu v závislosti na koncentraci surfaktantu Triton X-100

Při porovnání závislosti solubilizovaného naftalenu na koncentraci surfaktantu Triton X-100 je patrné, že regresní přímka pro teplotu 50 °C má vyšší strmost než přímka pro teplotu 20 °C, což dokazuje vyšší hmotnostní solubilizační poměr mezi kontaminantem a surfaktantem.

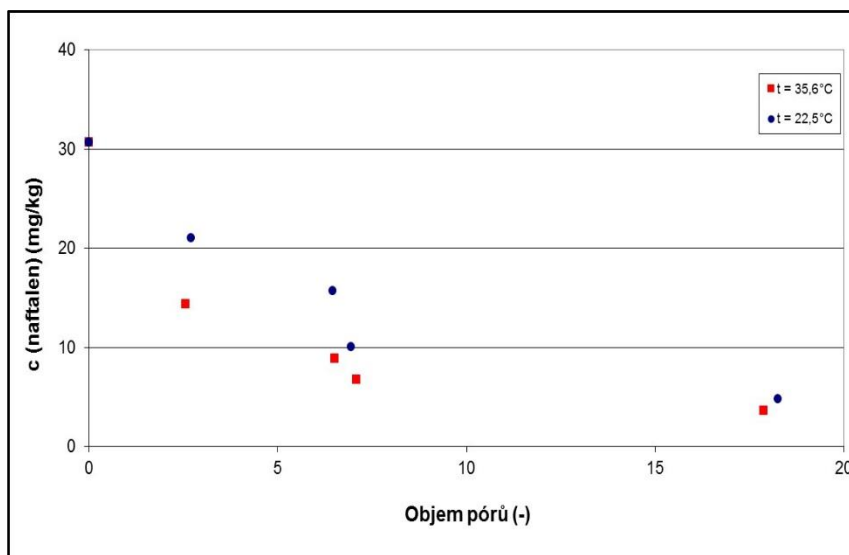
V následujícím grafu jsou uvedeny výsledky experimentů stanovujících kinetiku solubilizace naftalenu za podmínek vsádkového uspořádání.



Obrázek 4: Množství solubilizovaného (rozpuštěného) naftalenu v závislosti na činidle a čase. Koncentrace c (Triton X-100) = 500 mg/l

Na uvedeném obrázku 4 je opět patrný zejména značný rozdíl mezi koncentrací solubilizovaného naftalenu v roztoku surfaktantu a rozpuštěného naftalenu ve vodě. Z naměřených dat je patrné, že rychlost solubilizace (rozpuštění naftalenu) je značně závislá na teplotě. Při teplotě 50 °C bylo dosaženo maximální koncentrace naftalenu v roztoku během prvních 30 minut. Data pro teplotu 20 °C ukazují, že ani během 300 minut nebyla vyčerpána maximální kapacita roztoku vzhledem k naftalenu.

Na základě předchozích experimentů byla sestavena laboratorní promývací kolona pro simulaci a ověření funkce sanačního promývání modelové uměle kontaminované matrice, výsledky naměřených dat jsou znázorněny na obrázku 5.



Obrázek 5: Závislost koncentrace naftalenu v písku na objemu spotřebovaného promývacího činidla (vyjádřeno v násobcích promytého objemu pórů písku). Promývací činidlo: roztok Tritonu X-100, $c = 250 \text{ mg/l}$

Na uvedených obrázcích, které znázorňují průběh kolonového promývání, je patrné, že zvýšení teploty promývacího činidla (průměrně o $13,1 \text{ }^\circ\text{C}$) přispělo k rychlejšímu odstraňování kontaminace naftalenu z modelového písku, což bylo dáno jeho rychlejší solubilizací a dosažením vyšší koncentrace naftalenu na odtoku z kolony.

Závěry

Z provedených experimentů je patrné, že zvýšení teploty má významný vliv na celkovou rozpustnost naftalenu v roztocích surfaktantů. Dochází zejména ke dvojímu efektu, a to ke zvýšení rozpustnosti kontaminantu ve vodě v důsledku vyšší teploty a ke zvětšení hmotnostního solubilizačního poměru kontaminant / surfaktant, neboli ke zvýšení schopnosti surfaktantu vázat kontaminant pomocí micelární solubilizace.

V rámci kinetických experimentů bylo zjištěno, že zvýšení teploty zejména urychluje rozpouštění naftalenu, díky čemuž je mnohem dříve dosaženo nasyceného stavu roztoku. Kolonové experimenty potvrdily očekávaný rychlejší pokles koncentrace naftalenu v promývaném písku ohříváním činidlem oproti kontrolnímu testu za laboratorní teploty.

Význam této metody tkví jak v urychlení odstraňování polyaromatických uhlovodíků z půdy jejich rychlejším přestupem do podzemní vody a následně odčerpáním, tak i zvýšením jejich biodostupnosti pro mikroorganismy vyskytující se přirozeně v půdě, kde následně uvolněná kontaminace může lépe sloužit jako zdroj uhlíku.

Poděkování

Příspěvek byl připraven v rámci výzkumu realizovaného s podporou projektu MSM6046137308.

Literatura

- (1) Mao, X. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review. *Journal of Hazardous Materials*. **2015**, 285, 419 – 435.
- (2) Paria, S. Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2008**, 138, 24 – 58.
- (3) Mulligan, C.; Yong, R.; Gibbs, B. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology*. **2001**, 60, 371 – 380.
- (4) Han, M.; Ji, G.; Ni, J. Washing of field weathered crude oil contaminated soil with an environmentally compatible surfactant, alkyl polyglucoside. *Chemosphere*. **2009**, 76, 579 – 586.
- (5) Urum, K.; Pekdemir, T.; Çopur, M. Surfactants treatment of crude oil contaminated soils. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 276, 456 – 464.
- (6) O'Carroll, D. M.; Sleep, B. E. Hot water flushing for immiscible displacement of a viscous NAPL. *Journal of Contaminant Hydrology*. **2007**, 91, 247 – 266.

The use of the washing medium with higher temperature for the removal of polyaromatic hydrocarbons from the soil

Antonín BERVIC, Marek ŠÍR, Jiří KROUŽEK, Pavla HRYCHOVÁ

University of Chemistry and Technology, Prague, Faculty of Environmental Technology, Czech Republic

e-mail: Antonin.Bervic@vscht.cz

Abstract

The contribution presents the results of experiments studying the effects of temperature on the effectiveness of the remediation technologies based on the principle of contaminated matrix washing. There were three working washing surfactants (nonionic surfactants Triton - X100 and Tween 80 and the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate). Contaminant in the form of naphthalene was used for modeling. Experiments were carried out at 20 °C and 50 °C to determine the effect of temperature on the capacity of solubilization solution and on transfer of contaminants from the matrix into washing medium. Results showed that both selection of a suitable reagent so as increasing the temperature affects the efficiency of the transfer of contaminants from the solid matrix into the washing medium.

Keywords: Surfactant, soil washing, soil contamination, polyaromatic hydrocarbons, hot water, naphthalene

Využití směsné kultury aktivovaného kalu ke studiu inhibičních účinků stříbra

Pavlna ČIHÁKOVÁ, Jana ZUZÁKOVÁ, Jana ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ

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

e-mail: adamkovp@vscht.cz

Souhrn

Cílem této práce je porovnání inhibičních účinků stříbra na cenózu aktivovaného kalu v nanočásticové a iontové formě. Bakterie aktivovaného kalu byly vystaveny po dobu 4 týdnů nanočásticím stříbra a poté také iontům stříbra. Podmínky testu byly uzpůsobeny, aby bylo možné se co nejvíce přiblížit reálnému prostředí. Z dosažených výsledků je patrný počáteční stres pro mikroorganismy aktivovaného kalu v případě působení nanočástic stříbra. Avšak při dlouhodobější expozici mikroorganismů aktivovaného kalu nanočásticím dochází ke snížení jejich účinnosti. V případě iontového stříbra již nejsou výsledky tak jednoznačné, u některých stanovených bakterií byla prokázána stimulace růstu.

Klíčová slova: toxicita, aktivovaný kal, stříbro, nanočástice

Úvod

Vzhledem ke svým antimikrobiálním vlastnostem¹ jsou nanočástice stříbra začleňovány do mnoha spotřebních výrobků jako je funkční prádlo, barvy, kosmetika či spotřebiče v domácnostech (ledničky, pračky) a mnohé další. Ve skutečnosti, více než 20 % z celkového množství výrobků obsahující nanočástice, jsou právě stříbrné nanočástice^{2, 3}. Velký nárůst výroby a využívání antibakteriálních přípravků nevyhnutelně vede k jejich uvolňování do životního prostředí, odkud se pak dostávají splaškovými vodami až na čistírnu odpadních vod⁴. Gottschalk a kol. zaznamenali hodnotu koncentrace nanočástic stříbra ve vzorcích odpadní vody a aktivovaného kalu $0,021 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, resp. $1,55 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ⁵. Celková koncentrace stříbra se v odpadní vodě odhaduje mezi 2 – $18 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ⁶. Například při praní prádla může být z oblečení s obsahem nanočástic do odpadní vody uvolněno až $1,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ⁷. Za deštivého počasí může dojít ke splachu nanočástic z povrchů (fasády, malby, graffiti), čímž se může uvolnit až $145 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ nanočástic stříbra⁸. Po smíchání s dalšími odpadními vodami, přicházejícími na čistírnu, je konečná celková koncentrace stříbra nižší. Avšak s narůstajícím množstvím vypouštění odpadních vod s nanočásticemi stříbra by mohlo dojít k ovlivnění procesů čištění odpadních vod. Předpokládá se, že by nanočástice stříbra, které jsou toxické pro mikroorganismy, svým působením mohly snížit odstraňování kontaminantů a narušit tak kvalitu odtoku z čistírny⁹. Kupříkladu pokud dojde k negativnímu ovlivnění nitrifikačních bakterií, může být narušen proces odstraňování dusíkatých látek.

Osud nanočástic stříbra na čistírně odpadních vod

Nanočástice stříbra vykazují silné antimikrobiální účinky. Pro proces čištění odpadních vod by mohly představovat zásadní problémy, které by mohly vést až k selhání technologie a tím pádem ke snížení kvality vyčištěné odpadní vody¹⁰.

Proces čištění odpadních vod můžeme rozdělit na tři stupně: mechanické, chemické a fyzikálně-chemické a biologické procesy. Mechanické procesy zahrnují například sedimentaci či filtraci. Při tomto stupni čištění dochází k odstranění nerozpuštěných látek z vody, případné přítomné nanočástice nezpůsobují žádné problémy, naopak se předpokládá alespoň jejich částečné odstranění ze systému¹⁰.

V případě chemických a fyzikálně-chemických procesů je již situace o něco komplikovanější. Voda je čištěna pomocí adsorpce, koagulace, využívá se iontové výměny, srážení či neutralizace. Nanočástice stříbra podléhají mnoha chemickým přeměnám, dochází k jejich rozpouštění, mohou se oxidovat na iontovou formu Ag^+ . Proces oxidace nanočástic stříbra pak logicky snižuje množství oxidačních činidel

jako je H_2O_2 či O_2 . Zároveň dochází k uvolnění iontového stříbra Ag^+ , které by mohlo představovat riziko pro biocenózu aktivovaného kalu. V závislosti na hodnotě pH a koncentraci rozpuštěného kyslíku dochází ke srážení stříbra na sulfid stříbrný (Ag_2S)¹⁰. Většina nanočástic stříbra přítomných v kalu se přemění na sulfid stříbrný⁴. Sulfid stříbrný je ve vodě nerozpustný, stabilní a sorbuje se pouze na velké částice. Tyto reakce s H_2S jsou velmi důležité, protože dochází nejen ke snížení původní toxicity nanočástic stříbra, ale také se snižuje množství síry v odpadních vodách¹⁰. Agregace nanočástic stříbra do větších celků vede ke ztrátě nanoformy a tím i částečně ke snížení toxicity. Agregáty a adsorbované nanočástice stříbra na pevných látkách sedimentují a zůstávají obsaženy v kalu. Chemické procesy, probíhající při čištění odpadních vod, se rovněž podílejí na snižování počtu přítomných nanočástic a jejich toxicity, avšak stále jsou přítomny v sedimentovaném kalu.

Nejcitlivější částí čistírenského procesu je proces biologického čištění. Předpokládá se, že by nanočástice mohly díky svým antimikrobiálním účinkům¹ proces silně ovlivnit¹⁰. Biologická kultura mikroorganismů může být přisedlá na pevném povrchu, zde se jedná o biofilmové reaktory, nebo bývá mnohem častěji přítomna ve vznosu, což jsou aktivační systémy s přítomným aktivovaným kalem. Aktivovaný kal je polykulturou mikroorganismů ve formě suspenze, tvořené z větší části destruenty (95 %) a částečně konzumenty (5 %).

Během anaerobních procesů se neuvolňují téměř žádné stříbrné ionty Ag^+ , protože jejich vznik z nanočástic je spojen s přítomností rozpuštěného kyslíku. Na anaerobní produkci mají koncentrace nanočástic pod $40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ zanedbatelný vliv. Závěry z provedených testů ukazují, že až 90 % nanočástic stříbra může být z kapalné fáze odstraněno a navázáno na kal¹¹.

Nanočástice stříbra mohou procházet buněčnou membránou a akumulovat se v buňce, kde následně způsobují selhání buněčných funkcí. Autotrofní a heterotrofní mikroorganismy jsou důležité v odpadních vodách pro zdárný průběh čištění. Nitrifikační bakterie mají nízkou rychlost růstu, jsou citlivé vůči změnám teploty, hodnotě pH, koncentraci rozpuštěného kyslíku a toxickým látkám.

Toxický efekt nanočástic stříbra je umocněn uvoňováním iontů Ag^+ ze samotné nanočástice. Stříbrné ionty atakují thiolové skupiny enzymů, čímž způsobují zástavu buněčné replikace⁹. Předpokládalo se, že nanočástice stříbra oslabují buněčnou membránu poškozováním enzymů⁹, avšak bylo prokázáno, že k poškození dochází ovlivněním elektronového transportu¹². Nanočástice stříbra mají schopnost podporovat nadměrnou tvorbu reaktivních forem kyslíku (ROS). Tzv. oxidativní stres je vyvolán nadměrnou a nekontrolovatelnou tvorbou ROS, superoxidu a hydroxylových radikálů. Buňky vystavené oxidativnímu stresu mají poškozené proteiny, nižší mastné kyseliny i DNA, zvýšený podíl peroxidovaných mastných kyselin, a to vede k nezvratnému poškození až ke smrti¹³.

Na druhou stranu při membránových procesech čištění odpadních vod lze antibakteriálních aktivit nanočástic stříbra využít i v procesu čištění odpadních vod. Membránové reaktory podléhají limitaci využití díky tvorbě biofilmu. Bakterie vylučují extracelulární polymerní substanci (EPS), dochází tak k zanášení membrán, což způsobuje ireverzibilní adsorpci, zanesení pórů a formaci koláčové vrstvy na povrchu membrány¹⁴. Nanočástice stříbra jsou schopné inhibovat růst bakterií a tvorbu biofilmu¹⁵. Z těchto důvodů se může využít nanočástic stříbra k povrchové modifikaci membrán jako prevence¹⁶. Při inkorporaci nanočástic stříbra do polysulfonové membrány se výrazně snížila tvorba biofilmu¹⁷.

Dalším problematickým místem je terciární čištění odpadních vod (OV) pomocí UV záření. Protože UV záření se využívá při výrobě nanočástic pro redukci Ag^+ na Ag^0 , tedy opět může docházet k tvorbě nanočástic stříbra. Vysoké koncentrace nanočástic stříbra mohou absorbovat UV světlo a tím redukovat výkon systému¹⁰.

Prozatím není k dispozici dostatek studií pro posouzení dlouhodobého vlivu nanočástic na aktivovaný kal. V současné době je ve světě snaha dosáhnout pro vypouštění odpadní vody podobných limitů jako je tomu u pitných vod $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ¹⁴. V ČR je hodnota koncentrace stříbra pro průmyslové odpadní vody limitována $0,1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ dle nařízení vlády č. 401/2015 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, která udává limity přípustného znečištění k vypouštění odpadních vod do vod povrchových. Při koncentracích nanočástic stříbra v řádech $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ se předpokládá nulová antibakteriální aktivita na bakterie aktivovaného kalu⁶. V aktivovaném kalu jsou mikroorganismy

chráněny díky tvorbě EPS. Tato substance totiž nese záporný náboj a dochází tak k odpuzování nanočástic, které rovněž mají na povrchu záporný náboj. Tím dochází ke snížení inhibičních účinků na bakterie aktivovaného kalu, dokonce může bránit i nadměrné tvorbě ROS. Nanočástice stříbra by se tak mohly jevit neúčinné¹⁸. Pro celkové zhodnocení situace a posouzení vlivu nanočástic stříbra na jednotlivé druhy mikrobiálního společenství je zapotřebí provést testy s cenózou aktivovaného kalu, které by se co nejvíce blížily reálným podmínkám.

Experimentální část

Cílem testů je poskytnout data pro posouzení dlouhodobého vlivu stříbra a stříbrných nanočástic na biocenózu aktivovaného kalu. Vliv stříbra na biocenózu kalu byl hodnocen pomocí biologických a chemických analýz.

Příprava nanočástic stříbra a stříbrné soli

Přípravu nanočástic zajistilo pracoviště Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i. Praha. Nanočástice stříbra otestované na směsné kultuře aktivovaného kalu byly připraveny pomocí borohydridové metody. Jedná se o redukci stříbrné soli (AgNO_3) borohydridem sodným (NaBH_4). Pro iniciaci redukce byl přidán hydroxid sodný (NaOH) a jako surfaktant byla použita sodná sůl kyseliny polyakrylové. Výsledné nanočástice měly průměrnou velikost 5 nm. Testy byly pro srovnání provedeny také se stříbrnou solí (Ag^+), která byla připravena rozpuštěním AgNO_3 v destilované vodě. Zároveň byl sledován vliv přidávaných živin na průběh testu inhibice.

Metodika semistatického testu

Aby bylo možné se co nejvíce přiblížit reálným podmínkám *in situ*, byl zvolen semistatický test. Čerstvě odebraný kal z ČOV v Praze byl rozdělen do odměrných válců (1500 ml do každého válce). Do připravených válců v každé sadě bylo přidáno stříbro v nanočásticové formě nebo iontové formě, aby výsledné hmotnostní koncentrace stříbra odpovídaly $18,5$ a $30 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ pro nanočástice stříbra (dále jen AgNP) a 30 a $45 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ pro Ag^+ . První z reaktorů sloužil jako kontrolní pro porovnání případných inhibičních účinků stříbra. Počáteční koncentrace kalu byla $2,9 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (AgNP), resp. $5,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Ag^+) v sušině. Kal byl v průběhu testu neustále provzdušňován a v pravidelných intervalech (po 48 h) byl dodáván substrát.

Interakce živného media se stříbrem

Jako živné médium byla přidávána směs bakteriologického peptonu, glukóza, kyselina octová, methanol a fosforečnan draselný. V průběhu nebyl pozorován vznik sraženiny. Bakteriologický pepton obsahuje chloridy v množství $\leq 5 \%$. Glukóza je využívána jako redukční činidlo pro přípravu nanočástic stříbra, dochází k redukci stříbrné soli. Stříbro by mohlo reagovat s kyselinou octovou za vzniku octanu stříbrného, jedná se však o velice dobře rozpustnou sloučeninu. Na začátku testu byl proveden pokus pro zjištění případné interakce media s testovaným stříbrem. Jednotlivé komponenty substrátu byly smíchány s testovanou látkou.

Biologické analýzy

Pro sledování vlivu na biocenózu aktivovaného kalu byly zvoleny klasické kultivační metody. Ze zástupců heterotrofních organismů byly stanovovány koliformní bakterie, zástupci fekálního znečištění termotolerantní koliformní bakterie (*Escherichia coli*). Z autotrofních organismů a jako jeden z nejdůležitějších a nejcitlivějších organismů byly zvoleny nitrifikační bakterie. Ze zástupců anaerobních organismů byly stanovovány anaerobní bakterie se specifikací růstu při $43 \text{ }^\circ\text{C}$ a bakterie *Clostridium perfringens* (jako zástupce grampozitivních bakterií tvořící endospory).

Vzorky aktivovaného kalu byly nejprve naředěny pomocí desetinné řady a následně jimi byly ve vhodných objemech očkované Petriho misky s předsušenou živnou půdou o průměru 60 a 90 mm. Po rozetření vzorků Drigalskiho tyčinkou byly misky dnem vzhůru kultivovány v termostatu (*Clostridium p.* a anaerobní bakterie v anaerostatu) při vhodných teplotách po potřebnou dobu. Podmínky testování a jednotlivá media pro kultivaci vybraných druhů bakterií jsou uvedeny v tabulce 1. Po uplynutí tohoto času byly pod stereomikroskopem spočítány veškeré kolonie v Petriho miskách a výsledkem byl přepočet KTJ v 1 ml. Nitrifikační bakterie byly kultivovány v tekutém médiu dle Vinogradského ve zkumavkách. Do zkumavek s médiem o objemu 9 ml byl vždy napipetován 1 ml vzorku a poté byly všechny vloženy do termostatu na dobu 14 dnů. Nitrifikační bakterie byly vyhodnoceny metodou nejvíce pravděpodobného počtu (MPN). Všechny hodnoty počtu kolonií, resp. MPN, byly převedeny na přirozený logaritmus.

Tabulka 1: Přehled stanovených mikroorganismů a podmínek jejich stanovení

Stanovení	Médium	Teplota kultivace	Doba kultivace	Aplikovaný objem
Koliformní bakterie	ENDO agar	36 ± 2 °C	24 h	0,3 ml
Termotolerantní koliformní bakterie	m-FC	44 ± 2 °C	18-24 h	0,3 ml
<i>Clostridium perfringens</i>	m-CP	44 ± 1 °C	21 ± 3 h	0,3 ml
Anaerobní bakterie se specifikací růstu při 43°C	Anaerobic agar	44 ± 1 °C	24 h	0,5 ml
Nitrifikační bakterie	Vinogradski	27 °C	14 dní	1 ml

Pro stanovení růstové rychlosti a její inhibice je potřeba znát počet kolonií v 1 ml vzorku. Růstová rychlost se vypočítala z jednotlivých počtů kolonií odečtených v průběhu testu (dle rovnice 1) a inhibice růstu byla určena porovnáním růstové rychlosti s kontrolním vzorkem (rovnice 2). Pokud je inhibice růstu záporná, jedná se o stimulaci růstu. Výpočet růstové rychlosti a její inhibice, popř. stimulace, vychází z podobných vzorců používaných např. pro klasické jednodruhové testy toxicity (např. norma ISO 8692).

$$\mu_i = \frac{\ln N_n - \ln N_0}{t_n} \quad (1)$$

μ_i růstová rychlost pro danou koncentraci
 N_n počet kolonií v čase „n“ [KTJ·ml⁻¹]
 N_0 počet kolonií na začátku testu [KTJ·ml⁻¹]
 t_n doba posledního měření od začátku zkoušky [h]

$$I_\mu = \frac{(\mu_c - \mu_i) \cdot 100}{\mu_c} \quad (2)$$

I_μ inhibice růstové rychlosti pro i-tou koncentraci toxikantu [%]
 μ_c růstová rychlost kontroly
 μ_i růstová rychlost sledované koncentrace

V průběhu testu byly provedeny mikroskopické analýzy odebraných vzorků. Jako doplnění posouzení vlivu nanočástic na aktivovaný kal. Sledován byl vzhled vložek a charakter osídlení.

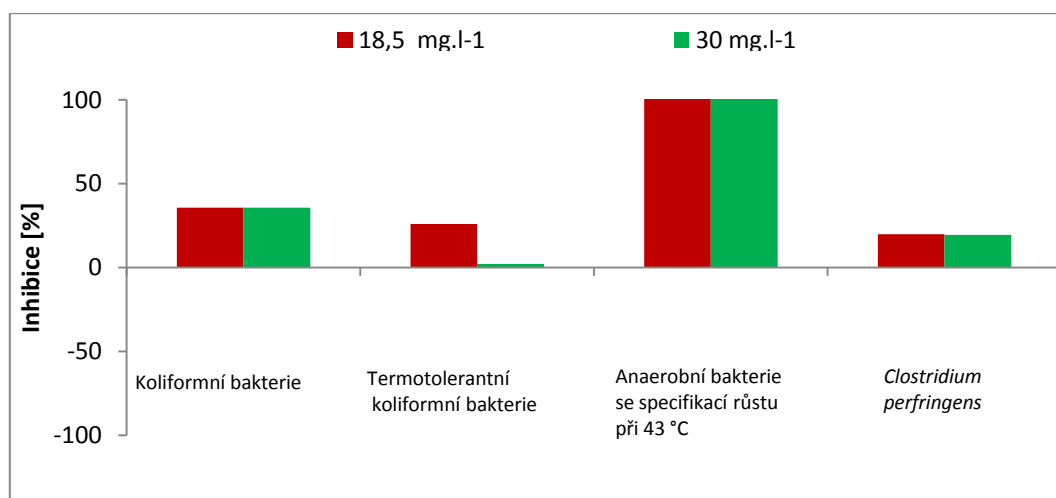
Chemické analýzy

Chemické ukazatele zahrnovaly stanovení CHSK_{Cr} , a dusíkatých látek. Odebrané vzorky kalu z válců byly zfiltrvány a v získaném filtrátu byl mikrometodou stanoven obsah N-NO_2^- , N-NO_3^- , N-NH_4^+ a CHSK_{Cr} .

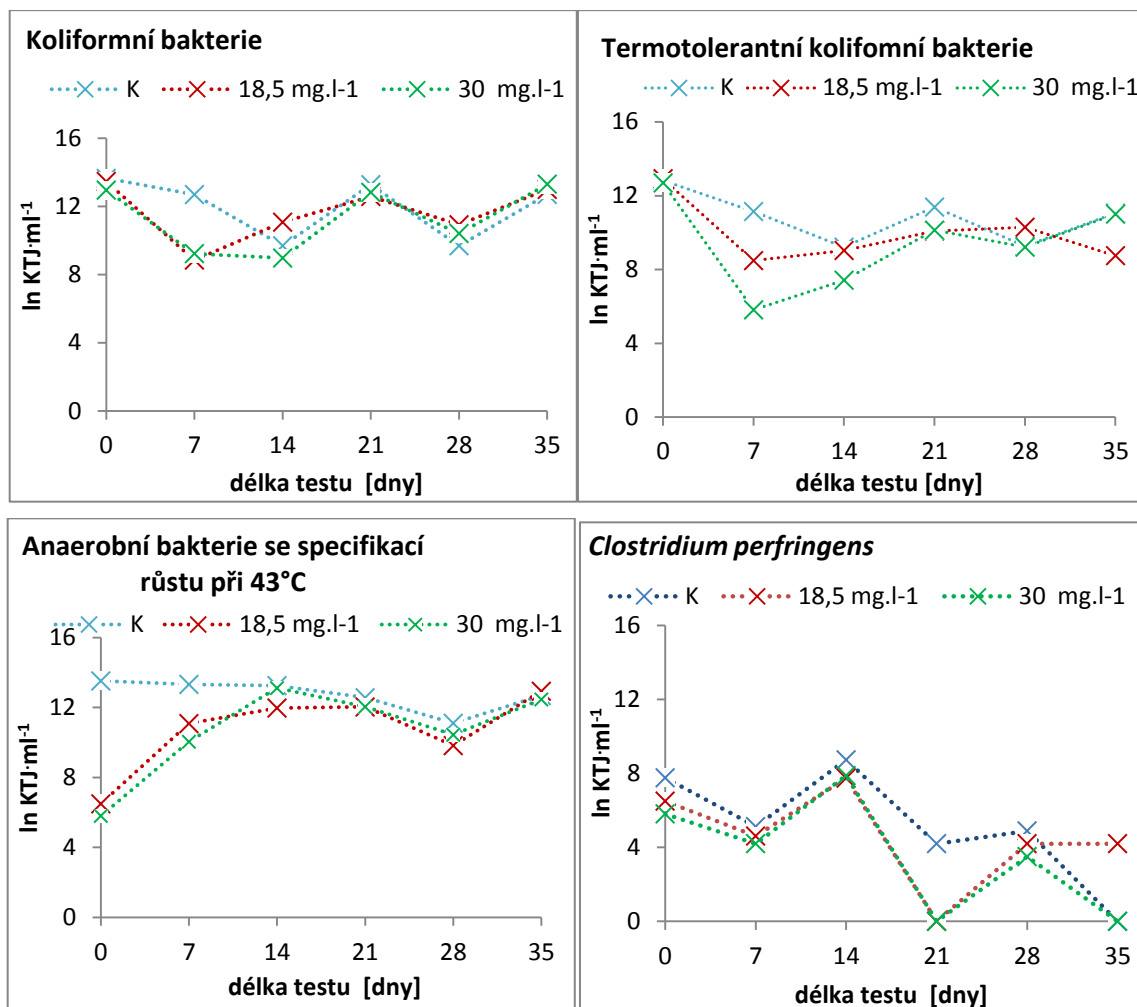
Výsledky a diskuse

Testy s nanočásticemi stříbra

Obrázek 1 shrnuje celkové inhibice na jednotlivé stanovené bakterie na konci testu. U koliformních bakterií se inhibice projevila u obou testovaných koncentrací ($18,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $30 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) stejně. U termotolerantních koliformních bakterií (mezi které patří i *E. coli*) se inhibice projevila pouze při koncentraci $18,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, u vyšší koncentrace ($30 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) se výrazná inhibice neprojevila. Anaerobní bakterie se specifikačím růstem při 43°C vykazovaly po dlouhodobější expozici 100% inhibici. Na anaerobní bakterie *Clostridium perfringens* projeví nanočástice stříbra nejnižší inhibiční účinky u obou testovaných koncentrací (19,9 %, resp. 19,5 %). Na začátku testu je patrný výrazný pokles u termotolerantních koliformních bakterií, což mohlo být způsobeno přítomnými nanočásticemi stříbra ve vzorcích (projev akutní toxicity). Ovšem v průběhu testu došlo pravděpodobně k postupné adaptaci na stresové prostředí (viz obrázek 2). Pro koliformní bakterie se pak výsledná inhibice zvýšila na 100 % (35. den), avšak u termotolerantních koliformních bakterií, se u koncentrace $18,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ objevila 100% stimulace růstu (35. den). Anaerobní bakterie se specifikačím růstem při 43°C vykazovaly již 100% stimulaci u obou testovaných koncentrací.

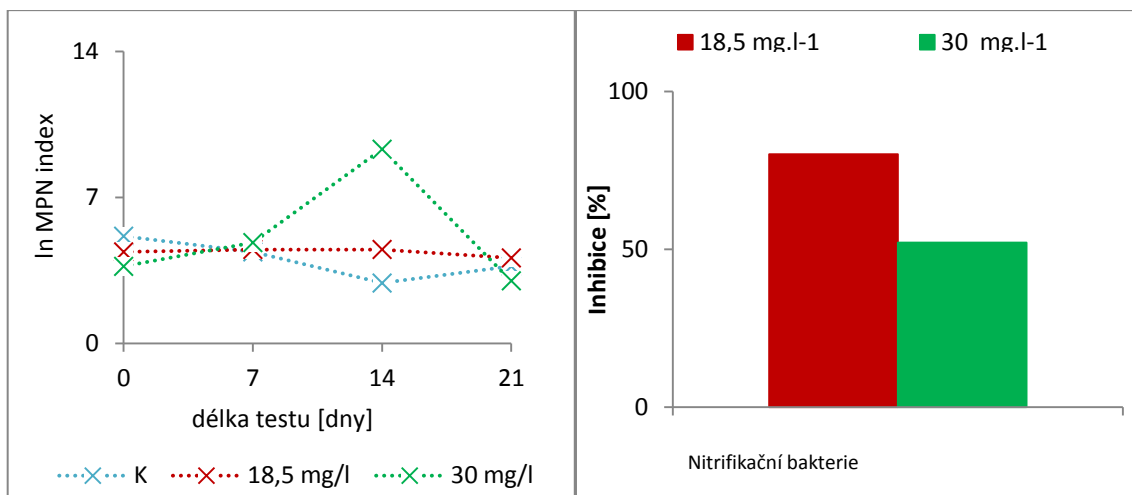


Obrázek 1: Graf inhibice jednotlivých typů bakterií po jejich expozici nanočásticím stříbra



Obrázek 2: Závislost počtu kolonií (přirozený logaritmus) po kultivaci nanočástic stříbra na době expozice

Pro nitrifikační bakterie se výsledná inhibice projevila nejvíce u koncentrace 18,5 mg.l⁻¹ (80 %), u koncentrace 30 mg.l⁻¹ byla inhibice nižší (52 %). V průběhu testu byla dokonce zaznamenána stimulace růstu u testované koncentrace 30 mg.l⁻¹ (viz obrázek 3). Koncentrace dusíkatých látek jsou uvedeny v tabulce 2. V případě obou testovaných koncentrací došlo k poklesu koncentrace N-NO₃⁻. Na začátku testu je patrný nárůst koncentrace N-NH₄⁺, avšak ke konci již docházelo opět k poklesu hladiny koncentrace. Hodnoty stanovení dusíkatých látek potvrzují domněnku o akutním projevu toxicity a postupné adaptaci bakterií.



Obrázek 3 Průběh testu stanovení nitrifikačních bakterií: Závislost stanovených MPN (přirozený logaritmus) po kultivaci nanočástic stříbra na době expozice (vlevo), výsledná inhibice (vpravo)

Tabulka 2: Výsledné koncentrace stanovených dusíkatých látek ze vzorků odebraných v průběhu testu

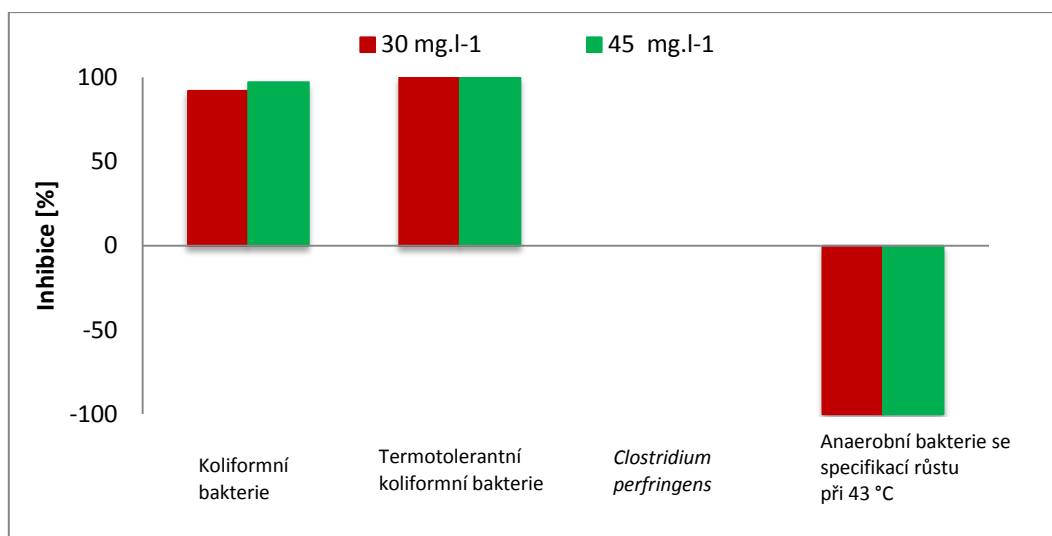
koncentrace dusíkatých látek [mg.l ⁻¹]									
Délka testu [dny]	Kontrola			18,5 mg.l ⁻¹			30 mg.l ⁻¹		
	N-NO ₃	N-NO ₂	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃	N-NO ₂	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃	N-NO ₂	N-NH ₄ ⁺
0	41,14	0,18	53,48	<1,50	0,10	27,03	<1,50	0,10	33,03
2	90,94	0,08	8,71	40,2	0,05	8,75	16,80	0,64	54,18
7	116,20	0,04	8,99	106,0	<0,05	24,85	115,62	0,03	41,33
9	52,36	10,70	21,58	11,7	7,03	45,55	1,50	0,09	98,60
14	113,18	5,95	31,68	95,7	25,40	54,95	18,30	1,45	30,93
16	156,94	0,05	13,88	80,6	0,43	65,08	78,77	0,06	6,10
21	<1,5	191,98	18,32	<1,5	92,12	8,53	<1,5	51,01	7,725

Podle dosavadních výzkumů bylo zjištěno, že stříbrné nanočástice působí negativněji na autotrofní organismy, které jsou zodpovědné za probíhající procesy nitrifikace, než na heterotrofní organismy. Jednou z hlavních příčin je pravděpodobně to, že nitrifikační bakterie jsou pomalu rostoucí a velmi citlivé ke stresovým faktorům prostředí¹⁰. Liang a kol. zaznamenali při testování nanočástic stříbra významnou inhibici nitrifikačních bakterií při koncentraci 0,75 mg.l⁻¹ po 12 h expozice¹⁹. Významná inhibice respirace autotrofních nitrifikačních bakterií, volně přítomných v suspenzi, byla také zaznamenána při koncentraci nanočástic stříbra 1 mg.l⁻¹²⁰. Naproti tomu jsou i studie, podle kterých k výraznému ovlivnění nitrifikačních bakterií nedošlo¹⁴. Při testování nanočástic v SBR (sequencing batch reactor), nebyl proces odstraňování NH₄⁺ v aktivovaném kalu, při koncentraci nanočástic stříbra 0,5 mg.l⁻¹, výrazně ovlivněn²¹. I když jsou nitrifikační bakterie nejcitlivější vůči toxickému působení, nejvyšší inhibice (100 %) se projevila na anaerobní bakterie se specifickou rychlostí růstu při 43 °C.

Testy stříbrné soli Ag^+ (AgNO_3)

V literatuře se často uvádí sporné otázky, zda jsou toxické samotné nanočástice, či zda za toxickým působením stojí uvolňované stříbrné ionty (Ag^+). Z tohoto důvodu byl proveden test na směsné kultuře aktivovaného kalu po vystavení stříbrné soli AgNO_3 . Jak bylo zmíněno v úvodní kapitole, je stříbro pro bakterie aktivovaného kalu v nižších koncentracích neúčinné, proto byly testované koncentrace zvýšeny na hodnoty 30 a 45 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

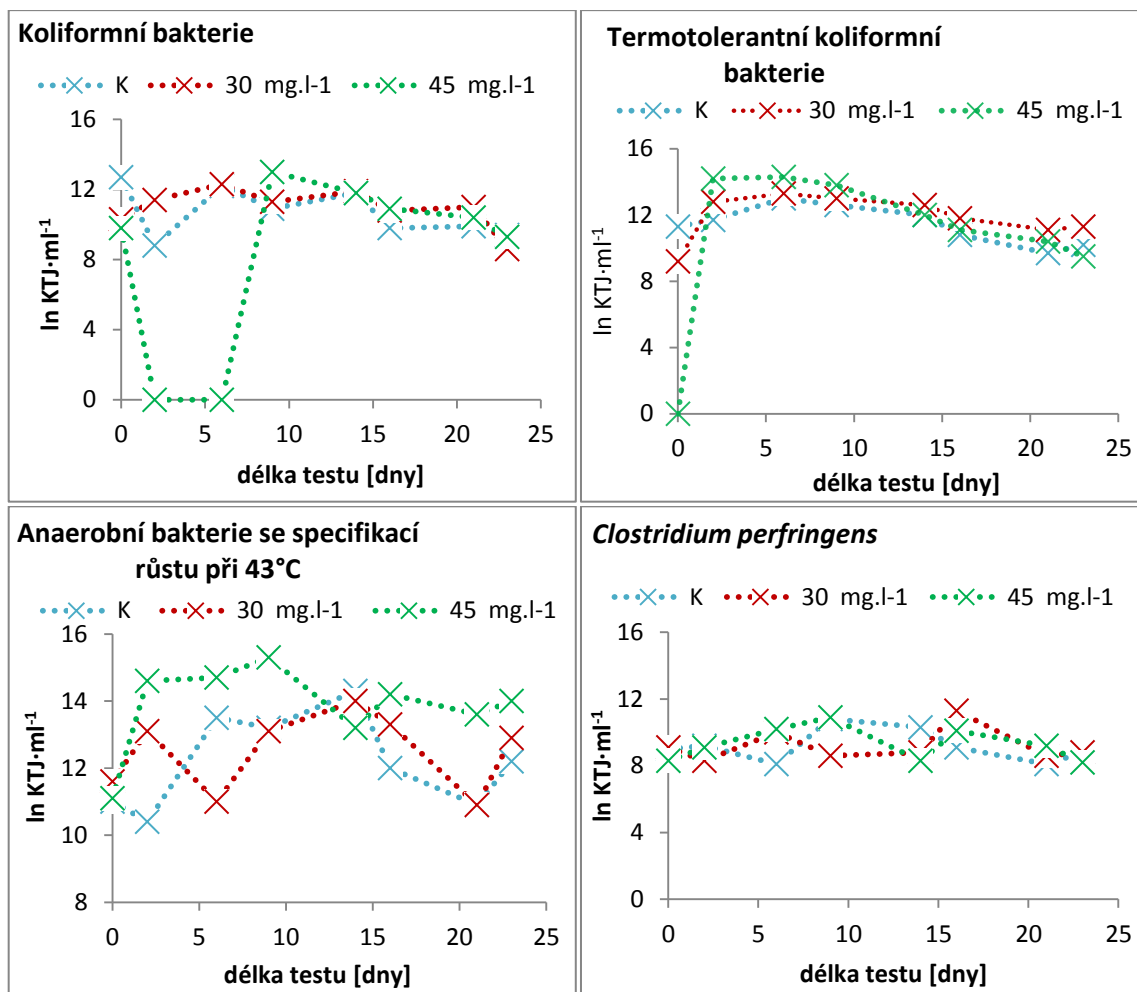
Výsledné hodnoty inhibice (popř. stimulace) růstu jsou uvedeny v grafu na obrázku 4. U koliformních bakterií se projevila inhibice u obou testovaných koncentrací 30 a 45 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (92 %, resp. 97 %). Termotolerantní koliformní bakterie vykazovaly 100% inhibici růstu u obou testovaných koncentrací. Pro bakterie *Clostridium perfringens* je výsledná hodnota 0. Anaerobní bakterie se specifikací růstu při 43 °C, vykazovaly obě koncentrace 100% stimulaci růstu.



Obrázek 4: Graf inhibice jednotlivých typů bakterií po jejich expozici nanočásticím stříbra

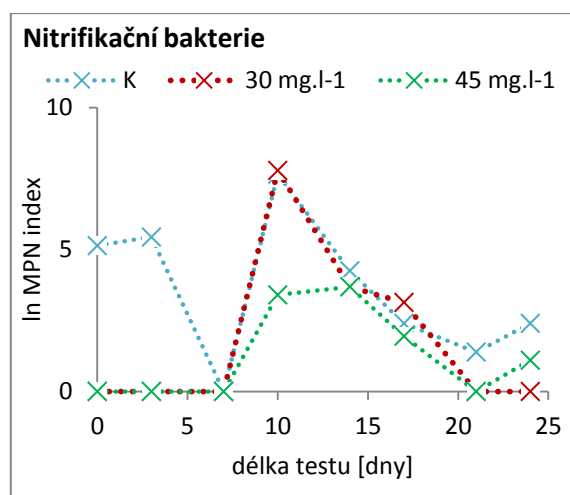
Největší počáteční šok je patrný z grafu závislosti počtu kolonií na době expozice na obrázku 5 pro koliformní bakterie a termotolerantní bakterie. Opět lze ke konci testu pozorovat postupnou adaptaci bakterií vystaveným stresovým podmínkám. Na rozdíl od nanočástic stříbra u Ag^+ vykazovaly nejvyšší inhibici právě termotolerantní koliformní bakterie (100 %). Naopak anaerobní bakterie se specifikací růstu při 43 °C vykazovali (v porovnání s nanočásticemi stříbra) 100% stimulaci růstu.

Bakterie rodu *enterobacteriaceae* vykazují vyšší inhibici při expozici iontovým stříbrem než u expozice nanočásticemi²⁰. Z výsledků testování nanočástic stříbra a iontového stříbra je patrné, že pro Ag^+ vykazovaly koliformní i termotolerantní koliformní bakterie vyšší inhibice než pro nanočástice stříbra. Sondi a Salopek-Sondi na základě svých testů s *E. coli* uvádějí, že toxicita nanočástic roste se zvyšující se koncentrací²². Gurunathan a kol. pomocí stanovení minimální inhibiční koncentrace zjistili vyšší citlivost gramnegativních bakterií (*P. aeruginosa*, *S. flexneri*) proti AgNP než grampozitivních bakterií (*S. aureus*, *S. pneumoniae*), což vysvětluje právě složení a struktura buněčné stěny²³. Výsledkem mikrotestů provedených Choi a kol. s AgNPs, Ag^+ a koloidním AgCl v koncentracích 0,5 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ byla 100% inhibice růstu *E.coli* účinkem iontového stříbra oproti AgNPs (55±8 %) a AgCl (66±6 %) ²⁰.



Obrázek 5: Závislost počtu kolonií (přirozený logaritmus) po kultivaci stříbrem na době expozice

Na obrázku 6 je vidět průběh stanovení nitrifikačních bakterií, na konci testování došlo ke snížení počtu kolonií v kontrolním stanovení. Stanovení výsledné inhibice je tak ovlivněno zápornou růstovou rychlostí kontrolního vzorku. Z grafu je patrný počáteční šok a postupná adaptace. Avšak oproti nanočásticím stříbra zde došlo opět k poklesu počtu kolonií. Výsledné počty nitrifikačních bakterií, které byly stanoveny kultivační metodou, jsou velice rozházené a nekorrespondují se stanovenými hodnotami $N-NO_2^-$, $N-NO_3^-$ a $N-NH_4^+$ (viz tabulka 3). Koncentrace $N-NO_3^-$ v kontrolním kalu se pohybovaly v nižších hodnotách než u kalu s 30 mg.l^{-1} stříbra a poměrně kolísaly. V případě koncentrace Ag^+ 30 mg.l^{-1} se zároveň zvyšovala koncentrace $N-NO_3^-$ i $N-NH_4^+$. Naopak stříbro u koncentrace 45 mg.l^{-1} jasně inhibovalo nitrifikační bakterie. Koncentrace $N-NO_2^-$ byla velice nízká po celou dobu testu. Dle kultivačních metod stanovení však vychází inhibice spíše pro koncentraci 30 mg.l^{-1} , u koncentrace 45 mg.l^{-1} je patrný zvýšení počtu kolonií (MPN).



Obrázek 6: Závislost stanovených MPN (přirozený logaritmus) po kultivaci nanočástic stříbra na době expozice

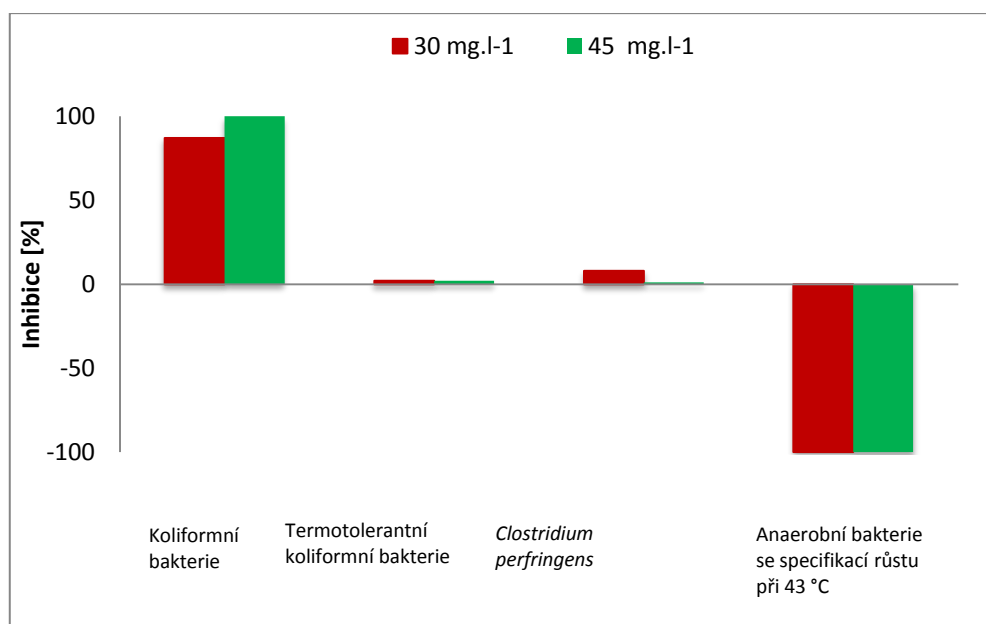
Tabulka 3: Výsledné koncentrace stanovených dusíkatých látek ze vzorků odebraných v průběhu testu

Délka testu [dny]	K			30 mg.l ⁻¹			45 mg.l ⁻¹		
	N-NO ₃	N-NO ₂	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃	N-NO ₂	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃	N-NO ₂	N-NH ₄ ⁺
0	7,54	0,11	1,91	8,44	0,12	6,14	8,51	0,16	6,69
2	4,03	0,06	33,61	8,93	2,45	58,58	<1,50	1,66	60,80
6	0,79	0,05	34,12	35,93	19,80	77,30	1,18	0,14	201,90
9	57,32	<0,05	3,95	182,80	0,06	143,60	1,02	0,12	353,70
14	70,70	<0,05	11,92	224,73	0,08	182,80	1,98	0,07	521,00
16	59,58	3,84	25,00	239,60	12,60	253,30	1,26	0,09	495,50
21	17,60	1,30	27,02	321,75	9,15	227,00	19,82	1,22	504,50
23	153,98	<0,05	20,36	355,45	<0,05	275,4	3,02	0,9	441

Porovnání přídavku živin

Cílem bylo zjištění možného vlivu přítomných chloridů na chování a vliv stříbra na mikroorganismy, a zjištění závislosti nitrifikačních bakterií na dávce dusíku. Při zkoušce interakce živného media (substrátu) s testovanou látkou nebyl pozorován vznik sraženiny. Rozdíl v přídavku živin ke kalu neměl pro kultivaci stanovených mikroorganismů výrazný vliv. Rozdíl byl patrný makroskopicky na charakteru kalu. Ve válcích, kde nebyl pravidelný přísun peptonu v obsahu živin, došlo velmi brzy k zahánění kalu (v kontrolním válci již po 18 dnech, ve válci s obsahem stříbra 30 mg.l⁻¹ po 21 dnech). Z těchto důvodů byl test ukončen již po 24 dnech.

Koncentrace N-NO₃⁻ se postupně snižovala, postupně až pod měřitelnou hodnotu použitého spektrofotometru. Tento pokles byl způsoben vyčerpáním veškerého amoniakálního dusíku přítomného v kalu na počátku testu. Z porovnání koncentrace N-NO₃⁻ obsažených v jednotlivých kalcích je zřejmé, že inhibice nitrifikačních bakterií rostla s rostoucí koncentrací stříbra. Nejvýrazněji se inhibice růstu projevila u koliformních bakterií. Ostatní stanovené typy bakterií neprojevily výraznou inhibici.



Obrázek 8: Graf inhibice jednotlivých typů bakterií po jejich expozici nanočásticím stříbra

Studie^{5, 14, 19, 24-26}, které se zabývaly testováním vlivu nanočástic stříbra na proces čištění odpadních vod se prozatím neshodují. Rozpor výsledků může být dán v rozdílných přístupech studia mikrobiologických populací či v charakteru připravených nanočástic stříbra. V případě některých postupů přípravy nedojde k redukci všech iontů stříbra na Ag⁰, tím pádem je v roztoku přítomno ještě zbytkové množství Ag⁺ a to může ještě toxický efekt zvýšit²⁴. Garcia a kol. testovali nanočástice stříbra o velikosti 30 nm. Po 4 h expozice došlo k 33 % inhibici mikrobiální aktivity, růst heterotrofních organismů po 3 h expozice klesl o 40 %²⁴. Naproti tomu v jiné studii nezaznamenali významné ovlivnění chemické spotřeby kyslíku (CHSK) ani proces odstraňování amonných iontů (NH₄⁺). V průběhu testu ani nedošlo k uvolnění nanočástic stříbra do recipientu²¹. Podobných výsledků dosáhli i Wang a kol., kteří zkoumali dlouhodobý vliv nanočástic stříbra v SBR (sequencing batch reactor, 27 dní). Testované koncentrace stříbra se pohybovaly v rozmezí 0,5 – 1,5 mg.l⁻¹²⁵. Nepříznivý účinek nanočástic stříbra na proces nitrifikace při takto nízkých koncentracích nezaznamenali ani ve studii Hou a kol.²¹ Při sledování kvality odtoku z reaktoru po expozici nanočásticím stříbra došlo k adsorpci stříbra do kalu a biomasy. Kvalita odtoku nebyla ovlivněna²¹. Při posuzování vlivu na nitrifikační bakterie byl prokázán větší inhibiční vliv u nanočástic stříbra než u iontového stříbra^{19, 20, 26}. Ovšem v tomto případě může být inhibice opět ovlivněna postupem přípravy²⁴. Vzhledem k tomu, že nanočástice podléhají agregaci, jsou často při přípravě dodávány také stabilizátory. Vyvolaná inhibice nitrifikačních bakterií byla vyšší u použitých stabilizátorů než u samotných nanočástic²⁴. Použitá činidla pro redukci jsou v porovnávání toxických účinků také velice důležitá. Nanočástice stříbra redukovaná pomocí borhydridu vykazují antimikrobiální aktivitu ve vodě, či v pufrovaných roztocích. V běžných kultivačních médiích, s vysokým obsahem solí (zejména Cl⁻ či fosfátů) dochází k agregaci. Pro dobré antimikrobiální vlastnosti je vyžadována dobrá disperze částic²⁷. Pro srovnání by bylo zapotřebí kvalifikovat spíše velikost částic, dávka může být porovnávána pouze pokud je normalizován povrch plochy částic nebo jejich počet²⁴. V našem případě byla průměrná velikost testovaných nanočástic 5 nm. Toxický efekt mohl být způsoben průnikem menších nanočástic do nitra buňky. Závislost antibakteriální aktivity na velikosti částic může být také vysvětlována pomocí stupně asociace nanočástic na bakterie. Čím menší je nanočástice, tím větší má specifický povrch, a tím pádem je vyšší relativní koncentrace chemisorbovaného stříbra na bakterie²⁷.

Vyhodnocení inhibice nanočástic stříbra na směsnou kulturu je z hlediska toxikologie velice obtížné. Pro toxikologii jsou stimulační účinky (záporné inhibice) také významné. I když při záporné inhibici nelze spočítat toxikologické indexy (EC50 apod.), podává nám stejnou informaci o negativních účincích na ekosystémy. Stimulace, je v podstatě nadměrná podpora růstu organismu, v případě ovlivněním

působením cizí látky jde o nepřírozenou podporu růstu organismu. Pokud je stimulace alespoň 50%, dochází ke zdvojnásobení růstové rychlosti, čímž hrozí přemnožení organismů na úkor jiných druhů. Tento jev by měl být také zaznamenáván a hodnocen jako negativní dopad na zkoumaný ekosystém.

Závěry

Výsledky testování potvrzují vliv stříbra na bakterie aktivovaného kalu v obou testovaných formách. Proces nitrifikace byl negativně ovlivněn inhibicí růstu nitrifikačních bakterií. Na druhou stranu, nelze hovořit o významném negativním dopadu z dlouhodobého hlediska, čemuž odpovídají i výsledky po prodloužení testu. U vyšší koncentrací iontů stříbra se projevila inhibice, avšak jak bylo již uvedeno v úvodu, koncentrace stříbra v řádech mg l^{-1} v přítékající odpadní vodě jsou na čistírně odpadních vod velice nepravděpodobné.

Seznam symbolů

OV	odpadní voda
ČOV	čistírna odpadních vod
ROS	reaktivní kyslíkové formy (reactive oxygen species)
EPS	extracelulární polymerní substance
SBR	reaktor s přerušovaným provozem (sequencing batch reactor)
EC50	efektivní koncentrace látky, při které dojde k úhynu 50 % jedinců z testovaného souboru

Poděkování

Tento příspěvek vznikl v rámci účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 20-SVV/2016).

Literatura

1. Meyer, D. E.; Curran, M. A.; Gonzalez, M. A., An Examination of Existing Data for the Industrial Manufacture and Use of Nanocomponents and Their Role in the Life Cycle Impact of Nanoproducts. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, (5), 1256 – 1263.
2. Andrew, M.; Evan, M. *The Nanotechnology Consumer Products Inventory*; Woodrow Wilson International Center for Scholars: 2006.
3. Liu, J.; Hurt, R. H., Ion Release Kinetics and Particle Persistence in Aqueous Nano-Silver Colloids. *Environmental Science & Technology* **2010**, *44*, (6), 2169 – 2175.
4. Kaegi, R.; Voegelin, A.; Sinnet, B.; Zuleeg, S.; Hagendorfer, H.; Burkhardt, M.; Siegrist, H., Behavior of Metallic Silver Nanoparticles in a Pilot Wastewater Treatment Plant. *Environmental Science & Technology* **2011**, *45*, (9), 3902 – 3908.
5. Gottschalk, F.; Sonderer, T.; Scholz, R. W.; Nowack, B., Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO₂, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions. *Environmental Science & Technology* **2009**, *43*, (24), 9216 – 9222.
6. Blaser, S. A.; Scheringer, M.; MacLeod, M.; Hungerbühler, K., Estimation of cumulative aquatic exposure and risk due to silver: Contribution of nano-functionalized plastics and textiles. *Science of The Total Environment* **2008**, *390*, (2–3), 396 – 409.
7. Benn, T. M.; Westerhoff, P., Nanoparticle Silver Released into Water from Commercially Available Sock Fabrics. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, (11), 4133 – 4139.
8. Kaegi, R.; Sinnet, B.; Zuleeg, S.; Hagendorfer, H.; Mueller, E.; Vonbank, R.; Boller, M.; Burkhardt, M., Release of silver nanoparticles from outdoor facades. *Environmental Pollution* **2010**, *158*, (9), 2900 – 2905.
9. Jose Ruben, M.; Jose Luis, E.; Alejandra, C.; Katherine, H.; Juan, B. K.; Jose Tapia, R.; Miguel Jose, Y., The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology* **2005**, *16*, (10), 2346.

10. Siripattanakul-Ratpukdi, S.; Fühacker, M., Review: Issues of Silver Nanoparticles in Engineered Environmental Treatment Systems. *Water, Air, & Soil Pollution* **2014**, *225*, (4), 1939.
11. Yang, Y.; Chen, Q.; Wall, J. D.; Hu, Z., Potential nanosilver impact on anaerobic digestion at moderate silver concentrations. *Water Research* **2012**, *46*, (4), 1176 – 1184.
12. Dimkpa, C. O.; Calder, A.; Gajjar, P.; Merugu, S.; Huang, W.; Britt, D. W.; McLean, J. E.; Johnson, W. P.; Anderson, A. J., Interaction of silver nanoparticles with an environmentally beneficial bacterium, *Pseudomonas chlororaphis*. *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *188*, (1–3), 428 – 435.
13. BLOKHINA, O.; VIROLAINEN, E.; FAGERSTEDT, K. V., Antioxidants, Oxidative Damage and Oxygen Deprivation Stress: a Review. *Annals of Botany* **2003**, *91*, (2), 179 – 194.
14. Zhang, C.; Liang, Z.; Hu, Z., Bacterial response to a continuous long-term exposure of silver nanoparticles at sub-ppm silver concentrations in a membrane bioreactor activated sludge system. *Water Research* **2014**, *50*, 350 – 358.
15. Choi, O.; Yu, C.-P.; Esteban Fernández, G.; Hu, Z., Interactions of nanosilver with *Escherichia coli* cells in planktonic and biofilm cultures. *Water Research* **2010**, *44*, (20), 6095 – 6103.
16. Kim, J.; Van der Bruggen, B., The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment. *Environmental Pollution* **2010**, *158*, (7), 2335 – 2349.
17. Koseoglu-Imer, D. Y.; Kose, B.; Altinbas, M.; Koyuncu, I., The production of polysulfone (PS) membrane with silver nanoparticles (AgNP): Physical properties, filtration performances, and biofouling resistances of membranes. *Journal of Membrane Science* **2013**, *428*, 620 – 628.
18. Sun, X.; Sheng, Z.; Liu, Y., Effects of silver nanoparticles on microbial community structure in activated sludge. *Science of The Total Environment* **2013**, *443*, 828 – 835.
19. Liang, Z.; Das, A.; Hu, Z., Bacterial response to a shock load of nanosilver in an activated sludge treatment system. *Water Research* **2010**, *44*, (18), 5432 – 5438.
20. Choi, O.; Deng, K. K.; Kim, N.-J.; Ross Jr, L.; Surampalli, R. Y.; Hu, Z., The inhibitory effects of silver nanoparticles, silver ions, and silver chloride colloids on microbial growth. *Water Research* **2008**, *42*, (12), 3066 – 3074.
21. Hou, L.; Li, K.; Ding, Y.; Li, Y.; Chen, J.; Wu, X.; Li, X., Removal of silver nanoparticles in simulated wastewater treatment processes and its impact on COD and NH₄ reduction. *Chemosphere* **2012**, *87*, (3), 248 – 252.
22. Sondi, I.; Salopek-Sondi, B., Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *275*, (1), 177 – 182.
23. Gurunathan, S.; Han, J. W.; Kwon, D.-N.; Kim, J.-H., Enhanced antibacterial and anti-biofilm activities of silver nanoparticles against Gram-negative and Gram-positive bacteria. *Nanoscale Research Letters* **2014**, *9*, (1), 373.
24. García, A.; Delgado, L.; Torà, J. A.; Casals, E.; González, E.; Puentes, V.; Font, X.; Carrera, J.; Sánchez, A., Effect of cerium dioxide, titanium dioxide, silver, and gold nanoparticles on the activity of microbial communities intended in wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *199–200*, 64 – 72.
25. Wang, Y.; Westerhoff, P.; Hristovski, K. D., Fate and biological effects of silver, titanium dioxide, and C60 (fullerene) nanomaterials during simulated wastewater treatment processes. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *201–202*, 16 – 22.
26. Choi, O.; Hu, Z., Size Dependent and Reactive Oxygen Species Related Nanosilver Toxicity to Nitrifying Bacteria. *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, (12), 4583 – 4588.
27. Lok, C.-N.; Ho, C.-M.; Chen, R.; He, Q.-Y.; Yu, W.-Y.; Sun, H.; Tam, P. K.-H.; Chiu, J.-F.; Che, C.-M., Silver nanoparticles: partial oxidation and antibacterial activities. *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2007**, *12*, (4), 527 – 534.

Pavčina ČIHÁKOVÁ, Jana ZUZÁKOVÁ, Jana ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ: Využití směsné kultury aktivovaného kalu ke studiu inhibičních účinků stříbra

The use of the activated sludge to study the inhibitory effects of silver

Pavčina ČIHÁKOVÁ, Jana ZUZÁKOVÁ, Jana ŘÍHOVÁ AMBROŽOVÁ

University of Chemistry and Technology Prague, Czech Republic

e-mail: adamkovp@vscht.cz

Abstract

The aim of this study is to compare the inhibitory effects of silver to activated sludge. The activated sludge was exposed to silver nanoparticles and silver ions for 4 weeks. The test conditions were designed to be as closely as possible the real environment. In the case of silver nanoparticles, the obtained results showed the initial stress. However, at longer exposure their effectiveness decreased. Results for ionic silver are not so clear, for some specific bacteria have been demonstrated to stimulate the growth.

Keywords: toxicity, activated sludge, silver, nanoparticles

Možnosti stanovení nedopalu v popelu z biomasy

Josef FARTÁK, Ivo JIŘÍČEK

Ústav energetiky, VŠCHT v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

e-mail: fartakj@vscht.cz

Souhrn

Tento článek se zaměřuje na srovnávání metod při měření nespáleného uhlíku v popelu z jedenácti různých vzorků biomasy, včetně energetických plodin, zemědělských, průmyslových a lesnických odpadů a komerčních paliv. Většina vzorků byla získána z tepláren a jiných místních zdrojů. Vzorky byly zkoumány pomocí několika analytických metod (včetně ztráty žiháním a termogravimetrických metod).

Experimentální výsledky ukázaly, že ztráta žiháním nadhodnocuje množství nespáleného uhlíku ve většině vzorků. I když některé z těchto chyb mohou být spojeny s dříve identifikovaným tepelným rozkladem minerálů v popelu, zároveň se zdá, že obsah těkavých organických sloučenin také ovlivňuje konečnou hodnotu nedopalu. Další použité měřicí metody byly termogravimetrické metody (TGA). TGA metoda s využitím silně endotermní Boudouardovy reakce, která probíhá podle rovnice $\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$. U této metody byl problém se vzorky obsahujícími vyšší podíl draslíku, který může způsobit neúplnou konverzi uhlíku během Boudouardovy reakce, jelikož dochází ke spékání, tvorbě usazenin a skla při vysokých teplotách. Druhou použitou TGA metodou byla jednoduchá metoda s využitím inertní atmosféry a následné dopálení vzorku v atmosféře vzduchu. Všechny výsledky byly porovnány s výsledky elementární analýzy.

Klíčová slova: Biomasa, nedopal, termogravimetrie, ztráta žiháním, Boudouardova reakce

Úvod

Řada běžně známých environmentálních a logistických výhod předurčuje biomasu jako zajímavou surovinu pro získání většího množství energie. Jedním z nejdůležitějších problémů při využívání biomasy je množství pevných odpadů, které jsou při jejím používání produkovány, což způsobí deponování a korozní jevy (tvorba strusky a zanášení spalínových cest) představující problémy se snižováním energetické efektivity a zvyšující nároky na údržbu.¹ Biomasa, jako je sláma, trávy a dřeviny, se používá v různých formách pro výrobu energie. Popel vznikající při spalování biomasy může obsahovat variabilní složení s širokou škálou minerálních a anorganických komponent, které má zahrnuté ve své struktuře. Ty mohou mít původ z přírodní části samotné biomasy, nebo z jiných znečišťujících látek přidaných během ošetřování nebo přepravy biomasy. Z tohoto důvodu pro jakoukoliv kontrolu kvality je potřeba co možná neúplnější znalosti charakteristik popela, a to jak morfologické, tak i kompoziční charakteristiky.²

Ztráta žiháním (LOI) sloužila dlouho jako standardní metoda pro stanovení nespáleného uhlíku. Metoda spočívá v dokonalém spálení analytického vzorku o známé vlhkosti ve spalovací peci za vysoké teploty (550 °C) po dobu několik hodin.³ Ztráta žiháním popelů je dána především obsahem spalitelných látek neboli nedopalem původního materiálu. Velikost tohoto podílu organických látek je ovlivněna především technologií spalování, typem kotlů, nepřipraveností nebo nedokonalou pozorností obsluhy apod. Výskyt vyšší ztráty žiháním (nad 7 hm. %) může být způsoben i neregulovaným nebo příliš vysokým tahem spalín komínem, kdy do odlučovače popílku odchází i podstatná část spalovaného materiálu. Takový způsob spalování je velmi neekonomický a má negativní vliv na provoz zařízení (zanášení kotle, vyšší spotřeba paliva atp.)^{4,5}. Fan a Brown⁶ během svého výzkumu zjistili, že LOI nadhodnocuje množství nespáleného uhlíku pro popely s významným množstvím těkavých organických sloučenin (VOC). Naším cílem je prozkoumat použití různých TGA metod pro přesnější stanovení nespáleného uhlíku např. s použitím Boudouardovy reakce² a termogravimetrické metody s využitím inertní atmosféry.^{7,8}

Experimentální část

V rámci experimentální části byly analyzovány vzorky popela získaných z průmyslových provozů v České Republice. Celkem bylo podrobena analýzám 11 vzorků převážně z výtopen na biomasu, např. Žlutice a Bechyně. Tabulka 1 představuje souhrn analyzovaných vzorků. K dispozici byly vzorky popílků, ložového popela a vzorky, které obsahovaly oba druhy, což je označeno jako mix. U vzorků, které byly odebrány před rokem 2015, je uvedeno slovo "starší".

Tabulka 1: Souhrn analyzovaných vzorků

Číslo vzorku	Spalovací zařízení	Druh spáleného zbytku	Palivo	Nominální výkon v MW
1	Žlutice I	Popílek	Sláma	7,9
2	Hartmanice	Mix	Dřevní štěpka	4,38
3	Žlutice II	Starší Mix	Sláma	7,9
4	Bechyně I	Mix	Travní seno	2,5
5	Zlín	Ložový popel	Dřevo	<2
6	Planá I	Mix	Sláma	3,4
7	Pelhřimov	Ložový popel	Dřevěné peletky	<2
8	Bechyně II	Ložový popel	Sláma	2,5
9	Planá II	Popílek	Sláma	3,4
10	Experimentální cyklon	Mix	Dřevo kusové	<2
11	Planá III	Starší mix	Sláma	3,4

Pro stanovení nedopalu byly vybrány čtyři metody: ztráta žiháním, elementární analýza, termogravimetrická metoda s využitím Boudouardovy reakce a termogravimetrická metoda s využitím inertní atmosféry a dopálením vzorku ve vzduchu. Ztráta žiháním (LOI) byla provedena v peci při 550 °C. Vzorky o hmotnosti 1 – 2 g byly pomalu zahřívány na teplotu LOI 550 °C. Na této teplotě byly vzorky temperovány po dobu 120 min. Jednodušší TGA analýza s využitím inertní atmosféry probíhala následovně: Vzorky byly zahřívány rychlostí 20 °C min⁻¹ v inertní atmosféře dusíku o průtoku plynu 30 cm³.min⁻¹ až na teplotu 750 °C. Poté byl plyn přepnut na vzduch o průtoku 30 cm³.min⁻¹ a došlo k dopálení vzorků. Měření s použitím Boudouardovy reakce probíhalo ve dvou fázích. V první fázi byly vzorky zahřívány pouze v inertní atmosféře z laboratorní teploty do 1100 °C. Tím jsme dostali představu o hmotnostním úbytku ve vzorcích pouze v inertní atmosféře. Ve druhé fázi byly vzorky zahřívány rychlostí 20 °C min⁻¹ v inertní atmosféře dusíku o průtoku plynu 30 cm³.min⁻¹ až na teplotu 500 °C. Poté byl plyn přepnut na oxid uhličitý o průtoku 20 cm³.min⁻¹, který reagoval s uhlíkem obsaženým ve vzorcích při teplotě cca 850 °C. Reakce probíhala podle rovnice $C + CO_2 = 2 CO$. Pro veškeré analýzy byly vzorky umlety na velikost částic < 250 μm.

Měření TGA metod bylo provedeno na horizontálních termovahách SDT Q600, TA Instruments umožňujících simultánní DSC-TGA analýzu. Bylo měřeno v různých atmosférách (dusík, oxid uhličitý, vzduch). Dále bylo sledováno, při jaké teplotě a v jakém množství dochází k hmotnostnímu úbytku ve vzorku. Elementární analýza minoritních prvků byla provedena pomocí přístroje NITON XL3t, což je ruční rentgenově fluorescenční analyzátor pro nedestruktivní elementární analýzu prvků od Mg v periodické tabulce dál. Analýzy elementárního složení vzorků (C, H, N, S) byla provedena na přístroji Elementar Vario El III v laboratoři organické elementární analýzy.

Výsledky a diskuse

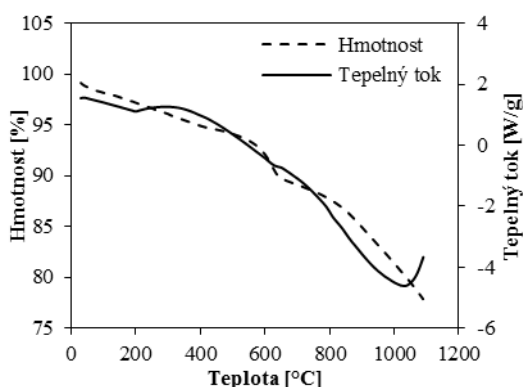
Obsahem prvků C, H, N, S při elementární analýze se jednotlivé vzorky od sebe liší, jak můžeme vidět v tabulce 2. Je to z důvodu rozdílných vlastností jednotlivých vzorků mezi sebou (sláma, kusové dřevo, dřevní štěpka, atd.). Rozdíl nastává hlavně u minoritních prvků jako K, P, Si, Cl, Ca. Původ těchto prvků ve vzorku je především v lokalitě, z jaké vzorek pochází, a z půdy, ze které dostává živiny. Právě obsahy jednotlivých prvků, jako je fosfor, draslík a chlór, lze přičíst různému postupu ošetřování

a hnojení jednotlivých plodin. Prvky, které v tabulce nemají uvedenou naměřenou hodnotu, byly pod mezí detekce analyzátoru, která je 50 ppm (jedná se především o síru). Pro kvantitativní stanovení dalších prvků ve vzorcích byla provedena analýza pomocí XRF analyzátoru. Tato metoda se hodí především pro rychlý screening, který určí, jaké prvky vzorek obsahuje. Pro přesnější kvantitativní stanovení by musela být provedena vhodná kalibrace. Velice důležitý byl vysoký obsah draslíku ve vzorcích číslo 8 a 9, jelikož při vyšší teplotě měření docházelo k problémům s tvorbou skelných nánosů a spékáním vzorků.

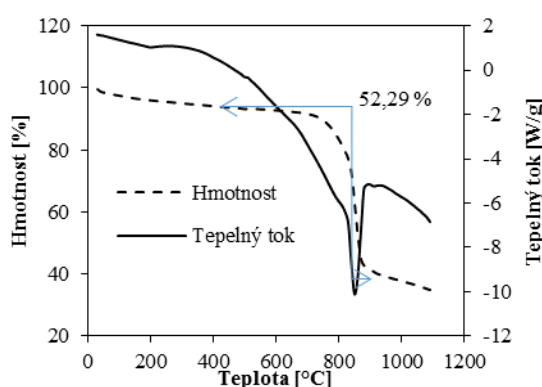
Tabulka 2: Výsledky elementární analýzy

Vzorek	N [hm. %]	C [hm. %]	S [hm. %]	H [hm. %]	Ca [hm. %]	K [hm. %]	P [hm. %]	Si [hm. %]	Cl [hm. %]
1	0,25	27,40	---	0,57	5,15	3,59	0,21	4,58	0,10
2	0,14	5,95	0,13	0,63	2,50	1,15	0,34	2,10	0,24
3	---	5,63	0,23	0,26	0,58	4,27	0,26	1,24	0,23
4	0,18	3,48	---	0,46	1,24	1,47	0,34	4,31	0,24
5	---	5,12	---	0,27	1,14	4,40	0,28	3,25	0,71
6	0,06	4,03	---	0,28	5,70	8,40	0,33	3,80	0,32
7	---	2,19	---	0,15	6,30	3,67	0,20	1,25	0,29
8	0,30	19,36	---	0,72	1,57	15,61	0,26	3,52	0,49
9	0,10	5,74	---	0,45	5,15	14,34	0,21	2,58	0,10
10	0,15	50,63	---	0,81	5,20	8,90	0,33	3,10	0,35
11	---	2,59	0,16	0,15	1,00	3,82	0,26	4,52	0,49

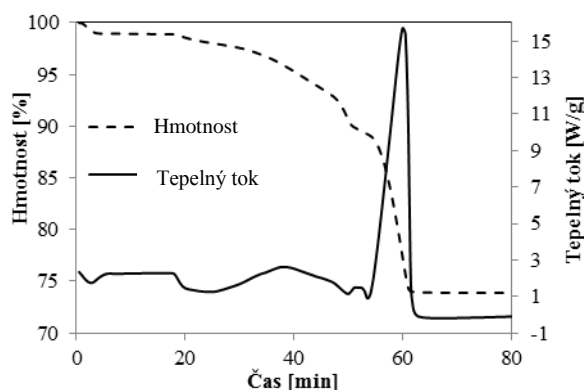
Na obrázcích 1 a 2 můžeme vidět naměřené termogravimetrické křivky s využitím Boudouardovy reakce, kdy obrázek 1 je zahřívání vzorku pouze v inertní atmosféře. Tímto měřením jsme dostali přehled o hmotnostním úbytku ve vzorku. Obrázek 2 je zahřívání vzorku v inertní atmosféře a při dosažení teploty 500 °C dochází ke změně atmosféry na CO₂. Následně byli hmotnostní úbytky z obou měření od sebe odečteny. Tím jsme dostali finální hodnotu hmotnostního úbytku, který připadal pouze na Boudouardovu reakci, což představovalo množství nedopalu obsaženého ve vzorku. Obrázek 3 zobrazuje druhou TGA metodu při měření v inertní atmosféře a následné dopálení vzorku na vzduchu při 750 °C. Patrný je nárůst toku tepla a snižování hmotnosti vzorku při změně atmosféry.



Obrázek 1: TGA křivka vzorku č. 1 pouze v inertní atmosféře



Obrázek 2: TGA křivka vzorku č. 1 v inertní atmosféře a CO₂



Obrázek 3: TGA křivka vzorku č. 3 měřeno jednoduchou TGA metodou

Tabulka 3 shrnuje výsledky jednotlivých metod. Pro určení nedopalu byl nejprve stanoven celkový obsah uhlíku (tj. organického i anorganického) v původním vzorku elementárním analyzátozem jako veškerý uhlík C_{total} , což byla hodnota uvažovaná jako správná. Výsledky měření nedopalu byly porovnávány s dalšími měřicími metodami. C_{LOI} představuje výsledky měření ztráty žháním. C_{BOU} představuje výsledky z termogravimetrické analýzy za využití Boudouardovy reakce. C_N představuje výsledky jednoduché termogravimetrické analýzy, měření v inertní atmosféře a vzduchu.

Z výsledků je patrné, že výsledky se poměrně rozcházejí. Pokud bereme elementární analýzu jako metodu správnou, poté nejbližší výsledky dosahovala metoda jednoduché termogravimetrické analýzy. Využití Boudouardovy reakce při stanovení může být problematické, pokud stanovovaný vzorek obsahuje větší množství draslíku, jelikož se tvoří skelné nánosy a reakce nemůže proběhnout v plném rozsahu. U každé metody jsme provedli statistické shrnutí výsledků a tyto výsledky byly porovnány s výslednou statistikou elementární analýzy.

Tabulka 3: Výsledky jednotlivých metod

Číslo vzorku	C_{total} [hm. %]	C_{LOI} [hm. %]	C_{BOU} [hm. %]	C_N [hm. %]
1	27,4	31,2	28,2	27,5
2	6,0	7,1	6,4	5,8
3	5,6	7,0	6,3	5,9
4	3,5	5,3	4,6	4,0
5	5,1	5,9	6,0	5,2
6	4,0	6,2	5,4	4,3
7	2,2	3,8	2,1	2,0
8	19,4	23,5	---	20,2
9	5,7	8,0	---	6,1
10	50,6	57,9	45,2	52,0
11	2,6	4,2	2,4	2,9
Celkový průměr	12,0	14,6	11,8	12,4
Celková směrodatná odchylka [%]	125,4	115,9	135,1	124,6

Termogravimetrická metoda stanovení nedopalu využívající Boudouardovu reakci lze použít pro správně připravené vzorky a při použití vhodné metodiky např. přidáním aditiva pro zabránění spékání vzorku. Postup měření bez předchozí přípravy vzorku není příliš univerzální a bude podroben dalšímu zkoumání. Naopak jednodušší termogravimetrická analýza dává dostačující výsledky měření. Ztráta žháním ve všech případech nadhodnocovala zbylý obsah nedopalu ve vzorku.

Závěry

Elementární analýza vzorků:

- Obsahem prvků získaným z elementární analýzy C, H, N, S se jednotlivé vzorky od sebe odlišují, a to především obsahem uhlíku.
- Rozdíl také nastává u minoritních prvků jako K, P, Si, Cl, Ca, kde bychom hlavní příčinu rozdílu v obsahu těchto prvků viděli v lokalitě, z jaké vzorek pochází a půdy, ze které dostává živiny.

Termogravimetrické stanovení nedopalu:

- Měření ukázala, že výsledky získané metodou ztráty žíháním dosahují vyšších hodnot, než u ostatních použitých metod.
- Pro popel, který má tendenci tvořit skelné nánosy a spékat se, není vhodný postup měření při vysokých teplotách, jelikož Boudouardova reakce neproběhne v plném rozsahu.
- Postup měření s Boudouardovou reakcí lze využít pro vzorky, které se chovají standardně a nemají tendenci k tvorbě skelných nánosů.
- Jednodušší termogravimetrická analýza s využitím inertní atmosféry a dopálení vzorku ve vzduchu se jeví jako dostatečně univerzální a přesná metoda.

Poděkování

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

Literatura

1. Pastorek Z., Kára J. Jevič P.: Biomasa obnovitelný zdroj energie, FCC public, ISBN 80- 86534-06-5, 2004.
2. García, R.; Pizarro, C.; Álvarez, A.; Lavín, A. G.; Bueno, J. L. Study of biomass combustion wastes. Fuel 2015, 148, 152 – 159.
3. Straka, P.; Náhunková, J.; Zaloudková, M. Analysis of unburned carbon in industrial ashes from biomasscombustion by thermogravimetric method using Boudouard reaction. Thermochim. Acta 2014, 575, 188 – 194.
4. Bjurström, H.; Lind, B.; Lagerkvist, A. Unburned carbon in combustion residues from solid biofuels. Fuel 2014, 117, 890 – 899.
5. Samuelssona, R.; Burvalla, J.; Jirjisb, R. Comparison of different methods for the determination of moisture content in biomass. Biomass and Bioenergy 2006, 30, 929 – 934.
6. Fan, M.; Brown, R. C. Comparison of the Loss-on-Ignition and Thermogravimetric Analysis Techniques in Measuring Unburned Carbon in Coal Fly Ash. Energy & Fuels 2001, 15, 1414 – 1417.
7. Girón, R.; Ruiz, B.; Fuente, E.; Gil, R.; Suárez-Ruiz, I. Properties of fly ash from forest biomass combustion. Fuel 2013, 114, 71 – 77.
8. Fan, M.; Brown, R. C. Comparison of the Loss-on-Ignition and Thermogravimetric Analysis Techniques in Measuring Unburned Carbon in Coal Fly Ash. Energy Fuels 2001, 15, 1414 – 1417.

Study of methods for determination of unburned carbon in ash from biomass

Josef FARTÁK, Ivo JIŘÍČEK

Department of Power Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague, Czech Republic

e-mail: fartakj@vscht.cz

Summary

This article focuses on comparison of methods in measuring unburned carbon in ashes from eleven different biomass samples, including energy crops, agricultural, industrial and forestry wastes and commercial fuels. Most of the samples were from heating plants and local sources. Samples have been examined using several methods of analysis (including LOI and TGA). Experimental results have shown that LOI overestimated unburned carbon in mostly all samples. Although some of these errors may be associated with previously identified thermal decomposition of minerals in fly ash, volatile organic compounds appear to play a role for on the final value. Another used measuring methods were thermogravimetric (TGA) methods. First was using the strongly endothermic Boudouard reaction according with the equation $\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$. High potassium content in samples can cause incomplete conversion of carbon during Boudouard reaction, because of sintering and the formation of deposits of glass at high temperatures. Second was simple TGA method with inert and air atmosphere. All results were compared with the elemental analysis.

Keywords: biomass, unburned carbon, TGA, XRF, LOI

Použití polymerních sorbentů Amberlite XAD-4, XAD-8 pro odstranění xylenu z vody

Yelena GORDYATSKAYA, Luděk JELÍNEK

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

e-mail: Yelena.Gordyatskaya@vscht.cz

Abstrakt

Cílem této práce bylo proměřit účinnost sorpce xylenu na neionogenních sorbentech Amberlite XAD-4 a Amberlite XAD-8 pomocí vsádkových rovnovážných experimentů a dynamických kolonových experimentů. Rovnovážnými vsádkovými experimenty bylo zjištěno, že polymerní sorbent s akrylátovou maticí XAD-8 vykazuje výrazně horší sorpční schopnosti ve srovnání se sorbentem založeným na styren – divinylbenzenové matici XAD-4. Pomocí dynamických kolonových experimentů bylo zjištěno, že neionogenní sorbent XAD-4 vykazuje vynikající sorpční schopnosti vůči xylenu. Z naměřených dat byla vypočtena užitečná kapacita XAD-4 pro sorpci xylenu z nasyceného vodného roztoku, která činila $333 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Regenerace sorbentu XAD-4 po sorpci pomocí isopropylalkoholu je velmi účinná.

Klíčová slova: xylen, sorpce xylenu, polymerní sorbenty, Amberlite XAD-4, Amberlite XAD-8

Úvod

Směs isomerů xylenu se používá v průmyslu jako rozpouštědlo, přidává se do benzínu pro zvýšení oktanového čísla a slouží jako surovina u mnohých syntetických reakcí [1]. Jeho jednotlivé isomery slouží zejména k výrobě plastů [2]. *Ortho*-xylen se používá jako výchozí surovina hlavně pro výrobu ftalanhydridu [3]. Amoxidací *meta*-xylenu se vyrábí isoftalonitril – meziprodukt sloužící k výrobě fungicidů [4]. Oxidací *para*-xylenu se vyrábí kyselina tereftalová, ze které se dále vyrábí polyetylen tereftalát (PET) [5]. *Ortho*- a *para*-xylen se používají ve farmaceutickém průmyslu pro syntézu vitamínů a léčiv [2].

Hlavním zdrojem znečištění povrchových a podzemních vod je automobilová (případně lodní) doprava a průmysl [2]. Pokud se xylen dostane do povrchových vod, dochází k samočištění. Část se vypařuje, část se adsorbuje na tuhé unášené látky [6]. Podzemní vody jsou nejvíce náchylné ke kontaminaci. Po znečištění půdy a horninového prostředí dochází k vymývání xylenu srážkovými vodami a jeho průniku do podzemních vod [7]. Maximální hodnoty rozpustnosti jednotlivých isomerů xylenu ve vodě při 25°C jsou: *o*-xylen – $127,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ [8], *m*-xylen – $146 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ [9], *p*-xylen – $116,4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ [8].

K odstranění volných a rozpuštěných uhlovodíků z průmyslových odpadních vod nebo přírodních kontaminovaných vod se nejvíce využívá sorpce [10]. Podle chemického složení se sorbenty dělí na organické, anorganické a syntetické. Mezi přírodní sorbenty patří například rostliny, rýžová sláma, kukuřičné klasy, dřevěná vlákna, piliny, bavlna, kapok, slupky z kokosových ořechů, seno atd. Díky své schopnosti adsorbovat ropné látky z vody mohou být použity k odstranění xylenu. Výhodou organických přírodních sorbentů je nízká cena, dostupnost a biologická odbouratelnost. Velkou nevýhodou mnohých přírodních sorbentů je jejich schopnost absorbovat vodu. Jejich uplatnění je dnes spíše v nouzových případech, kdy nejsou k dispozici průmyslové sorpční látky [11].

Anorganické sorbenty mají vyšší hustotu než sorbenty organického původu, vykazují relativně nízkou sorpční schopnost pro ropné látky a nejsou odbouratelné. Mezi minerální anorganické sorbenty patří perlit, grafit, zeolity, bentonit, popílek, písek, diatomit [11].

Studiem a využitím zeolitů pro čištění vod se zabývá mnoho autorů. Při sorpci xylenu bylo dosaženo relativně dobrých výsledků s Na-BETA zeolitem společnosti Zeochem AG ve formě jemného prášku. Jedná se o vysoce křemičité zeolit s trojrozměrným 12-ti členným kruhem tetraedrů. Pomocí vsádkových rovnovážných experimentů byla vypočtena saturační adsorpční kapacita pro různé isomery xylenu při 25°C, která činila $143 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pro *p*-xylen, $83 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pro *m*-xylen a $68 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pro *o*-xylen [12].

V dnešní době jsou široce používané syntetické polymerní sorbenty [11]. Nejběžněji užívanými polymerními sorbenty bývají kopolymery styrenu a akrylátů s divinylbenzenem. Jejich hlavní výhodou je možnost regenerace a znovupoužití [13].

Amberlite XAD – polymerní sorbenty, které se úspěšně používají pro sorpce různých organických znečišťujících látek z vody. Studium sorbentů Amberlite XAD pro čištění vod zabývali Pieter Van Rossum a Ronald G. Webb již v roce 1978, kdy byly XAD-2, XAD-4, XAD-7 a XAD-8 použity pro odstranění organických látek. Kolonové experimenty probíhaly při laboratorní teplotě a specifickém zatížení $s = 162 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Nejlepších výsledků bylo dosaženo pomocí polymerních sorbentů XAD-4 a XAD-8, účinnost sorpce se, v závislosti na druhu organické látky, pohybovala mezi 65 – 76 %. Střední účinnost klesala v pořadí: XAD-4 > XAD-8 > XAD-2 > XAD-7 [14].

Experimentální část

V této práci byly pro sorpci xylenu z vody na základě výše uvedených poznatků použity polymerní sorbenty XAD-4 a XAD-8.

Amberlite XAD-4 je bílý nerozpustný polymerní adsorbent. Jedná se o neionogenní polymer založený na styren – divinylbenzenové matrici. Díky své makroretikulární struktuře, vysokému specifickému povrchu a aromatické povaze je schopen adsorbovat velké množství ropných látek z polárních rozpouštědel [15].

Amberlite XAD-8 je syntetický polymerní sorbent, založený na esteru kyseliny akrylové. Jedná se o bílý, nerozpustný, neiontový alifatický polymer [15]. Základní fyzikálně-chemické vlastnosti sorbetů popisuje tabulka 1 [15].

Tabulka 1 : Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti sorbentů [15]

Vlastnosti	Hodnoty	
	XAD-4	XAD-8
Hustota	1,02 g·cm ⁻³	1,09 g·cm ⁻³
Specifický povrch	750 m ² ·g ⁻¹	140 m ² ·g ⁻¹
Velikost částic	0,3 – 1,2 mm	0,3 – 0,84 mm
Velikost pórů	55 – 80 Å	250 Å
Pórovitost	50 %	52 %

Na začátku práce byly připraveny zásobní roztoky kontaminované vody tak, že do dvou litrů demineralizované vody bylo vždy přidáno cca 50 ml xylenu. Roztoky byly třepány na třepačce po dobu 24 h. Po uplynutí stanovené doby kontaktu, byly roztoky z třepačky odebrány a po vytvoření ostrého rozhraní dvou fází byl nerozpuštěný xylen oddělen pomocí dělicí nálevky.

Koncentrace rozpuštěného xylenu v kontaminované vodě byla změřena pomocí TOC analyzátoru. Pro vyhodnocování sorpčních testů sloužila absorbance měřená pomocí UV – Vis spektrofotometru při vlnové délce 264,7 nm.

Vsádkové sorpční experimenty

Pomocí rovnovážných vsádkových experimentů byla studována sorpce xylenu z vody na sorbentech XAD-4 a XAD-8.

Experimenty byly prováděny pomocí třepačky Unimax 1010, která je určená pro třepání jednotlivých vzorkovnic. Proces míchání je založen na horizontálním, kruhovém a vibračním pohybu s konstantní amplitudou a s plynule nastavitelnou frekvencí, která byla nastavena na 315 otáček za minutu.

Při vsádkových pokusech s XAD-4 (koncentrace xylenu ve vstupním roztoku – 93,7 mg·l⁻¹) bylo do skleněných vzorkovnic vždy přidáno 200 ml pracovního roztoku a odměřeno 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0 ml sorbentu.

Při experimentech s XAD-8 (koncentrace xylenu ve vstupním roztoku – $90,7 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) bylo do skleněných vzorkovnic přidáno 200 ml pracovního roztoku a odměřeno 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0; 4,0 ml sorbentu.

Vzorky byly třepány na třepačce po dobu 24 hodin. Po uplynutí stanovené doby kontaktu byly vzorky z třepačky odebrány a sorbent odfiltrován. U jednotlivých vzorků byla změřena absorbance pomocí UV – Vis spektrofotometru při vlnové délce 264,7 nm. Při měřeních byla použita křemenná kyveta, délka optické dráhy byla 50 mm.

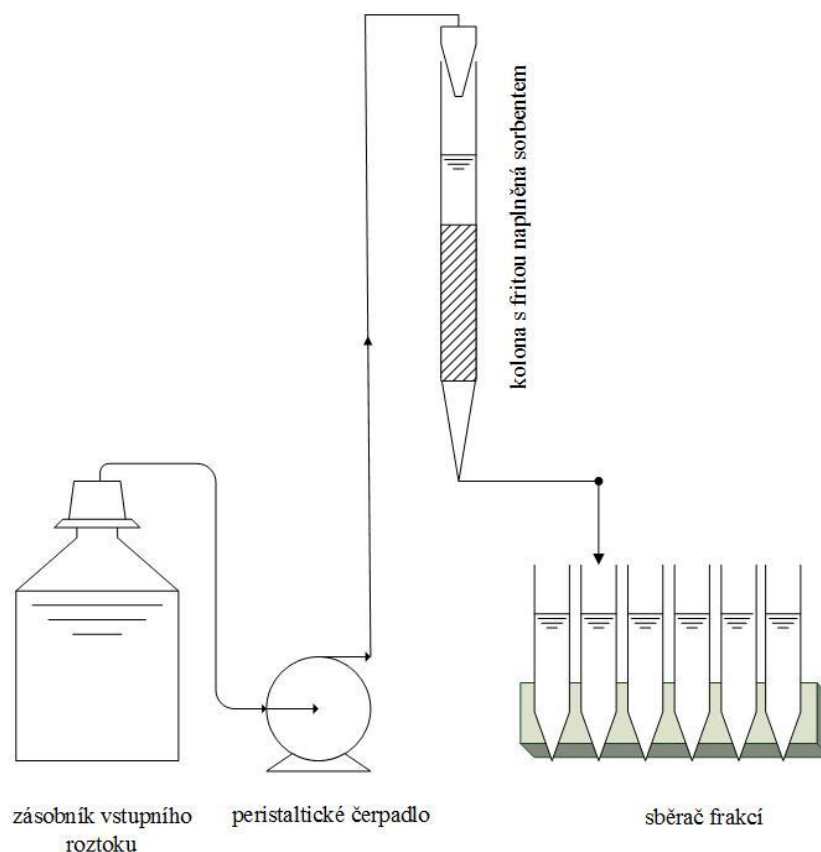
Dynamické kolonové experimenty

Měřicí zařízení pro kolonové dynamické experimenty (Obrázek 1) se skládalo z uzavřeného zásobníku vstupního roztoku opatřeného pryžovou zátkou se skleněnou trubičkou, peristaltického čerpadla, skleněné kolony s fritou a sběrače frakcí. Všechny části aparatury byly propojeny polyethylenovými hadičkami. Stálé tlakové podmínky a konstantní hladina vstupního roztoku nad sorbentem v koloně byly udržovány pomocí pryžové zátky se skleněnou trubičkou.

Roztok xylenu byl dávkován do horní části kolony pomocí peristaltického čerpadla, upravený roztok ze spodní části kolony byl odváděn přes fritu do zkumavek pomocí sběrače frakcí.

Při sorpci byla použita kolona o vnitřním průměru 10 mm, která byla naplněna – 15 ml sorbentu XAD-4.

Kolonové experimenty probíhaly při specifickém zatížení $s = 6 \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$. Jednotlivé 30 ml frakce upraveného roztoku byly odebírány do zkumavek a okamžitě byla změřena absorbance při vlnové délce 264,7 nm.



Obrázek 1: Zařízení pro kolonové dynamické experimenty

Regenerace sorbentu

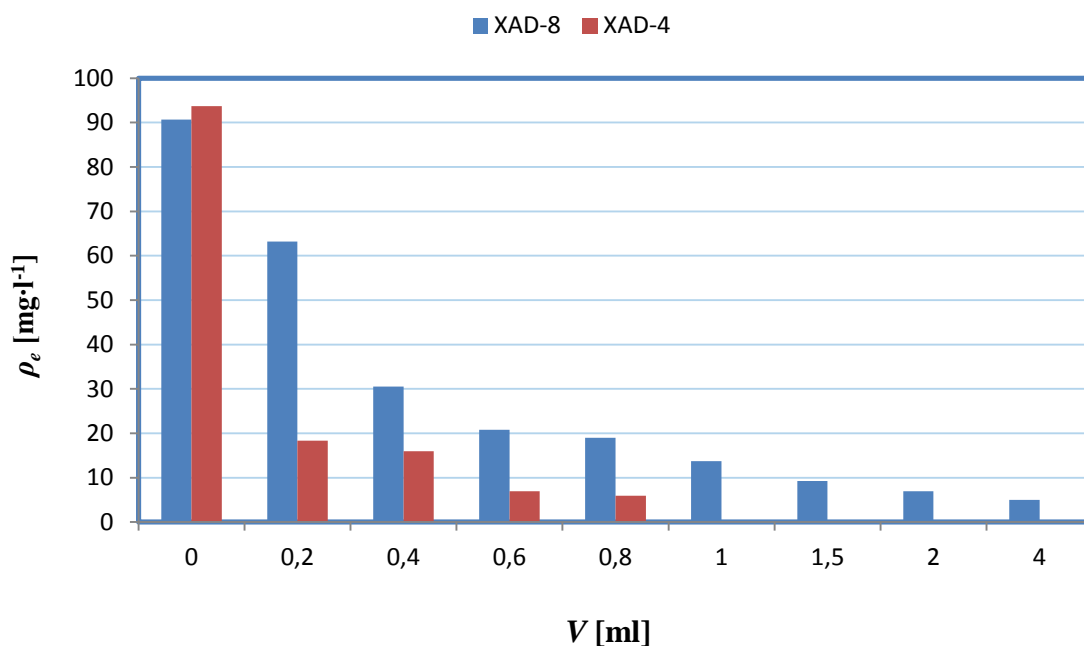
Desorpce zachyceného xylenu byla provedena po průniku nad 20 % jeho vstupní koncentrace při specifickém zatížení $s = 6 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Regenerace probíhala pomocí isopropylalkoholu. Při optimalizaci množství regeneračního činidla bylo použito 40 kolonových objemu isopropylalkoholu. V jednotlivých roztocích byla změřena absorbance xylenu při vlnové délce 264,7 nm. Spektrofotometr byl nulován na isopropylalkohol, který byl také použit pro ředění standardů.

Výsledky a diskuse

Vsádkové sorpční experimenty

Pro zjištění účinnosti sorpce xylenu z vody byly provedeny experimenty s připravenými roztoky kontaminované vody.

Na obrázku 2 je znázorněna koncentrace xylenu ve výstupním roztoku v závislosti na množství dávkovaných sorbentů XAD-4 a XAD-8. Z výsledků měření je patrné, že sorpce xylenu na sorbentu XAD-8 probíhala s výrazně menší účinností než na XAD-4, kdy maximální sorpce bylo dosaženo po přidání 1,0 ml sorbentu ($A = 99,7 \%$). Při sorpci na XAD-8 této účinnosti nebylo dosaženo i po přidání 4,0 ml sorbentu ($A = 94,5 \%$).



Obrázek 2: Koncentrace xylenu ve výstupním roztoku (ρ_e) v závislosti na objemu dávkovaných sorbentů XAD-4 a XAD-8 (V)

Na základě laboratorního měření lze říci, že díky své struktuře má neionogenní polymer XAD-4 mnohem větší afinitu ke xylenu než neionogenní alifatický polymer XAD-8. Kromě vyššího specifického povrchu sorbentu XAD-4, může hrát roli i to, že u něj dochází i k π - π interakcím mezi benzenovými jádry adsorbované molekuly a adsorbentu [16].

Dynamické kolonové experimenty

Jak bylo zjištěno pomocí vsádkových rovnovážných experimentů sorbent se styren – DVB maticí XAD-4 vykazuje velmi dobrou schopnost zachycovat xylen z roztoku. Jeho kapacita je oproti

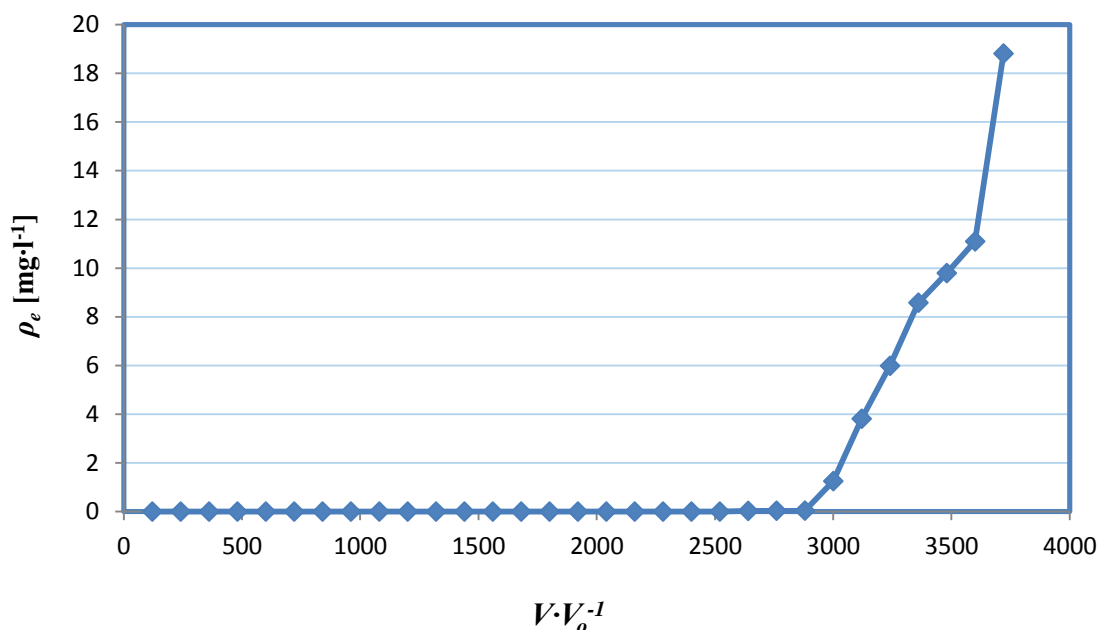
akrylátovému XAD-8 mnohem vyšší. Z toho důvodu byl zrovna XAD-4 studován dál v dynamických kolonových experimentech.

Sorpce

Kolonové experimenty probíhaly při specifickém zatížení $s = 6 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$. Pro účely měření bylo použito 15 ml sorbentu XAD-4 a sorpční roztok (55,8 l) s koncentrací xylenu cca $92 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Obrázek 3 znázorňuje koncentrace xylenu v závislosti na zpracovaných kolonových objemech. Z grafu je vidět, že 100 % účinnosti sorpce bylo dosaženo u 2639 kolonových objemů. K průniku xylenu došlo u $2640 V \cdot V_0^{-1}$, kdy koncentrace xylenu ve výstupním upraveném roztoku byla $0,03 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Od tohoto okamžiku koncentrace sorbovaného xylenu ve výstupním roztoku postupně stoupala. Při experimentech bylo zpracováno 3720 kolonových objemů. V posledním odebraném vzorku byla koncentrace xylenu $18,81 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Z naměřených dat byla pomocí objemu sorpčního roztoku (V_r), objemu sorbentu (V_s) a koncentrace xylenu ve vstupním roztoku (ρ_i) vypočtena užitečná kapacita (c_u) XAD-4 pro sorpci xylenu z nasyceného vodného roztoku, která činila $333 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

$$c_u = \rho_i \cdot \frac{V_r}{V_s} \quad (1)$$



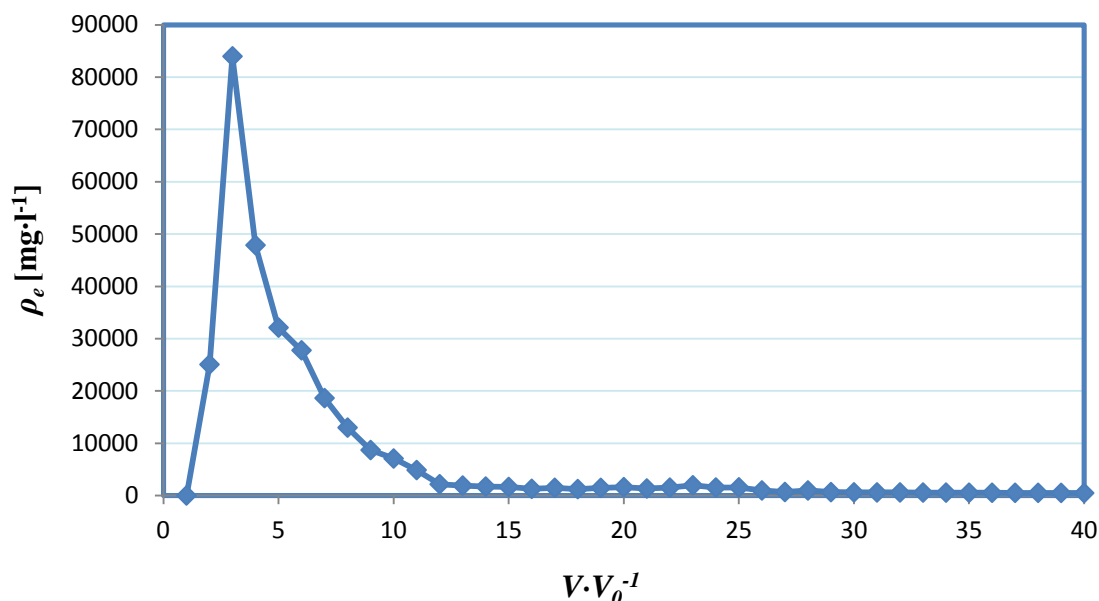
Obrázek 3: Koncentrace xylenu ve výstupním roztoku v závislosti na kolonových objemech

Regenerace

K regeneraci sorbentu nasyceného při sorpci xylenu z vodného roztoku bylo použito 40 kolonových objemu isopropylalkoholu.

Na obrázku 4 je znázorněn průběh desorpční křivky. Na začátku dochází k prudkému nárůstu koncentrace xylenu, nejvyššího množství je dosaženo ve třetím kolonovém objemu. Pro optimalizaci regenerace by bylo vhodné použít 12 kolonových objemu isopropylalkoholu.

Z celkové bilance bylo zjištěno, že během regenerace došlo k vytěsnění prakticky veškerého zachyceného xylenu (94 %).



Obrázek 4: Desorpce xylenu ze sorbentu XAD-4

Závěry

Cílem práce bylo experimentálně proměřit účinnost sorpce xylenu na neionogenních sorbentech XAD-4 a XAD-8 pomocí vsádkových rovnovážných experimentů a dynamických kolonových experimentů.

Rovnovážnými vsádkovými experimenty bylo zjištěno, že neionogenní polymer XAD-4 díky své struktuře, založené na styren-DVB matrici, má mnohem větší afinitu ke xylenu než neiontový alifatický polymer XAD-8.

Během dynamických kolonových pokusů bylo zjištěno efektivní snížení vstupní koncentrace xylenu pomocí XAD-4. Ze získaných dat koncentrací sorbovaného xylenu je plyne, že polymerní sorbent XAD-4 vykazuje vynikající sorpční schopnosti vůči xylenu. Jeho užitková kapacita pro nasycený vodný roztok xylenu činí 333 g·l⁻¹.

Pro regeneraci sorbentu XAD-4 po sorpci xylenu byl úspěšně použit isopropylalkohol. Během regenerace došlo k vytěsnění prakticky veškerého nasorbovaného xylenu. Další experimenty by mohly být zaměřeny na podrobnější studium zjištění optimálního objemu regeneračního činidla použitím protiproudové regenerace.

Seznam symbolů

ρ_i	koncentrace xylenu ve vstupním roztoku	[mg·l ⁻¹]
ρ_e	koncentrace xylenu ve výstupním n – tém vzorku	[mg·l ⁻¹]
V_r	objem sorpčního roztoku	[l]
V_s	objem sorbentu	[l]
C_u	užitková kapacita sorbentu	[g·l ⁻¹]

Poděkování

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

Literatura

1. Integrovaný registr znečišťování životního prostředí [online]. Praha : MŽP – CENIA, 2008 – 2016 [citováno 19. 10. 2016]. Dostupné z <<http://www.irz.cz>>. Veřejný informační systém veřejné správy.
2. Toxicological profile for xylene, U.S Department of Health and Human Services, public health service, Agency for toxic substance and disease registry. 1993
3. Gimeno, M. P.; Gascón, J.; Téllez, C.; Herguido, J.; Menéndez, M. Selective oxidation of o-xylene to phthalic anhydride over V₂O₅/TiO₂: Kinetic study in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2008**, *47*, 1844 – 1845.
4. Chiusoli, G.P.; Maitlis P.M. *Metal-catalysis in Industrial Organic Processes*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, 2006; p 57.
5. Nor Aqilah Mohd Fadzil; Mohd Hasbi Ab. Rahim; Gaanty Pragas Maniam A brief review of para-xylene oxidation to terephthalic acid as a model of primary C–H bond activation. *Chinese Journal of Catalysis* **2014**, *35*, 1641 – 1643.
6. Dvořák, J.; Erlebach, J.; Ptáček, M. *Čištění odpadních vod s obsahem ropných látek*; SNTL: Praha, 1982.
7. Pelikán, V. *Ochrana podzemních vod Žitného ostrova před znečištěním ropnými látkami*; ČSAV: Praha, 1984.
8. Sanemasa, I.; Wu, J.; Toda, K. Solubility Product and Solubility of Cyclodextrin Inclusion Complex Precipitates in an Aqueous Medium. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70* (2), 365 – 369.
9. Niederlehner B. R.; Cairns, J.; Smith E. P. Modeling Acute and Chronic Toxicity of Nonpolar Narcotic Chemicals and Mixtures to *Ceriodaphnia dubia*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **1998**, *39* (2), 137.
10. Dvořák, J.; Erlebach, J.; Ptáček, M. *Čištění odpadních vod s obsahem ropných látek*; SNTL: Praha, 1982.
11. Asadpour, R.; Bin Sapari, N.; Tuan, Z.; Jusoh, H.; Riahi, A.; Kalu Uka, O. Application of Sorbent materials in Oil Spill management: A review. *Caspian Journal of Applied Sciences Research* **2013**, *2* (2), 46 – 58.
12. Asghar Molaei Dehkordi; Mahmoud Khademi Adsorption of xylene isomers on Na-BETA zeolite: Equilibrium in batch adsorber. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *172*, 136 – 140.
13. Pan, B.; Zhang, W.; Lv, L.; Zhang, Q.; Zheng, S.; Pan, B. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. *Chem. Eng. J.* **2009**, *151*, 19 – 29.
14. Van Rossum, P.; Webb, R. Isolation of organic water pollutants by XAD resins and carbon. *J. Chromatogr.* **1978**, *150*, 381 – 392.
15. AMBERLITE® XAD®. ROHM AND HAAS. Products Information Sheet.
16. Li, H.; Xu, M.; Shi, Z.; He, B. Isotherm analysis of phenol adsorption on polymeric adsorbents from nonaqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *271*, 47 – 54.

Yelena GORDYATSKAYA, Luděk JELÍNEK: Použití polymerních sorbentů Amberlite XAD-4, XAD-8 pro odstranění xylenu z vody

Utilization of polymeric sorbents Amberlite XAD-4, XAD-8 for removal of xylene from water

Yelena GORDYATSKAYA, Luděk JELÍNEK

University of Chemistry and Technology, Prague, Faculty of Environmental Technology, Czech Republic

e-mail: Yelena.Gordyatskaya@vscht.cz

Abstract

The aim of this project was to measure the effectivity of sorption of xylene on Amberlite XAD-4 and Amberlite XAD-8 non-ionic sorbents by batch equilibrium experiments and dynamic column experiments. By the equilibrium experiments, it was found that XAD-8 polymeric adsorbent based on acrylic ester matrix is less effective than XAD-4 styrene-DVB polymeric adsorbent. During dynamic column experiments, it was found that XAD-4 non-ionic sorbent exhibits excellent sorption ability for xylene. The breakthrough capacity for saturated water solution of xylene was calculated to be $333 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Regeneration of XAD-4 sorbent by isopropanol was very effective.

Keywords: xylene, sorption of xylene, polymeric sorbents, Amberlite XAD-4, Amberlite XAD-8

Pěstování zelené řasy *Scenedesmus cf. acutus* s využitím digesčních zbytků

Pavla HRYCHOVÁ, Marek ŠÍR, Antonín BERVIC

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6

e-mail: hrychovp@vscht.cz

Souhrn

Tento příspěvek se zabývá porovnáním výtěžku řasové biomasy *Scenedesmus cf. acutus* ve dvou připravených kultivačních roztocích č. 1 a č. 2, které byly připraveny z jednoho typu digestátu. Na základě rozsáhlých laboratorních experimentů byly vybrány dva postupy úpravy digesčních zbytků. Oba kultivační roztoky mají společný základ a to naředění digestátu pitnou vodou. U kultivačního roztoku č. 1 následovala mechanická separace přes vybraná síta. Pro kultivační roztok č. 2 bylo zvoleno chemické srážení. Kultivace řas poté probíhala ve vhodně naředěných kultivačních roztocích po dobu 15 dní za stálého osvětlení. V pravidelných intervalech byla měřena absorbance kultivačních roztoků při vlnové délce 680 nm a dále byla počítána koncentrace buněk. Po ukončení kultivace byla zvážena narostlá řasová biomasa a vypočítán výtěžek v $g \cdot l^{-1}$. Jako optimální kultivační roztok pro pěstování řas je 30x ředěný kultivační roztok č. 2 z hlediska kvality produkované řasové biomasy.

Klíčová slova: digesční zbytky – digestát, separace, kultivační roztok, kultivace, zelené řasy

Úvod

Rozvoj průmyslové výroby bioplynu se rozšířil v posledních deseti letech. V Evropě vede odvětví bioplynu Německo [1]. V Asii je největším producentem bioplynu Čína [2]. Hlavním produktem bioplynových stanic, jak název napovídá, je bioplyn, nicméně fungování bioplynových stanic je spojeno s velkou produkcí vedlejšího produktu, a to digesčních zbytků. Digestát lze charakterizovat jako tmavě hnědou až černou hustou heterogenní tekutinu s obsahem sušiny 5-10 % a s významným podílem nerozložené pevné organické fáze (60-80 % organických látek v sušině). Ve srovnání s klasickými statkovými hnojivy má digestát vzhledem ke vstupním surovinám obdobný obsah dusíku (0,3 až 0,8 % v původní hmotě) a vyšší hodnotu pH (7 – 9,5) [3], přičemž má vysoký podíl amoniakálního dusíku N_{amon} z celkového dusíku, čímž se zvyšuje jeho dostupnost plodinám [4]. Množství produkovaných digesčních zbytků je přibližně podobné hmotnosti substrátů použitých v procesu fermentace při výrobě bioplynu [5].

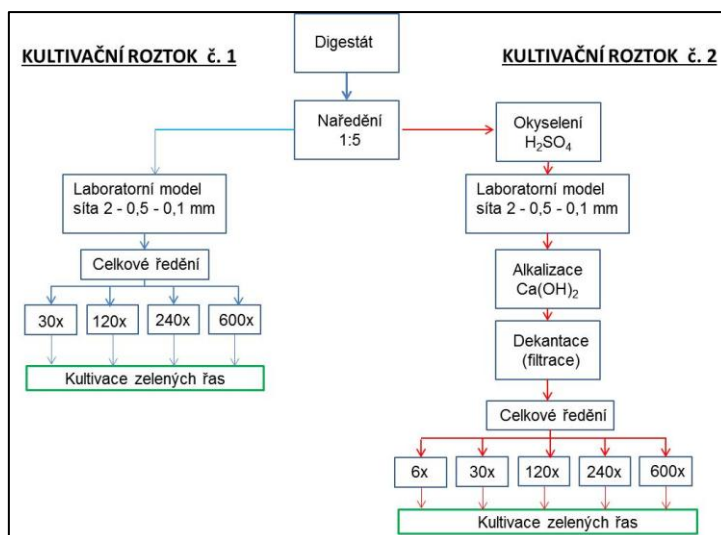
Proces zpracování digestátu se stal hlavní překážkou v rozvoji odvětví bioplynu [6]. Digestát je převážně využíván jako organominerální hnojivo. Může být však dělen na kapalnou frakci tzv. fugát a pevnou frakci tzv. separát. Separát je používán především jako podestýlka u skotu, dále pro přípravu zahradních a rekultivačních zemin, substrátů a kompostů [3], kromě toho může být separát použit i na výrobu tepla. Fugát je aplikován přímo na zemědělskou půdu jako hnojivo, to s sebou však nese určité nevýhody. Dochází k odpařování amoniaku a ztrátě živin, které mohou způsobit eutrofizaci blízkých vodních toků [7]. Kultivace zelených řas je známou a ověřenou technologií, která je využívána v potravinářském průmyslu (zdroj barviv, potravinové doplňky) a farmaceutickém průmyslu (přírodní léčivo), v současné době proniká i do kosmetického a palivového průmyslu. Zelené řasy jsou kultivovány pomocí uměle připravených médií za přítomnosti oxidu uhličitého a světla (autotrofní kultivace) ve fotobioreaktorech. Některé druhy řas lze však pěstovat heterotrofně případně mixotrofně. Pro pěstování řas jsou připravována umělá kultivační média dávkováním chemických sloučenin v ideálním poměru pro kultivaci. Takto připravovaná média zvyšují cenu kultivace. Pro snížení nákladů na kultivaci řas se jeví pro přípravu kultivačních (živných) roztoků jako vhodné využít fermentační zbytky z bioplynových stanic a pro zlepšení produkce řasové biomasy tento postup kombinovat s využitím spalinového oxidu uhličitého z kogeneračních jednotek [8].

Experimentální část

Před vlastním pěstováním vybraných druhů zelených řas v připravených kultivačních roztocích z digesčních zbytků byly provedeny četné separační laboratorní experimenty s několika typy digestátů. Experimenty zahrnovaly mechanické a fyzikálně-chemické způsoby separace tak, aby bylo docíleno co nejlepšího složení výsledného kultivačního roztoku pro kultivaci zelených řas. Cílem těchto separačních experimentů bylo nalézt univerzální postup předúpravy, který by mohl být aplikován na všechny typy digestátů, a zároveň aby tato úprava zajistila vhodné složení kultivačních roztoků pro pěstování zelených řas. Pomocí laboratorních experimentů bylo v principu testováno a kombinováno několik postupů a to:

- mechanická separace s využitím sít o velikosti ok 1,0 mm, 0,5 mm a 0,2 mm
- mechanická separace na šnekovém separátoru, popř. přímé využití fugátu po bubnovém separátoru (2,7 mm)
- tlaková filtrace přes filtrační plachetky s využitím zvýšeného tlaku, membránová filtrace s využitím plochých ultrafiltračních membrán
- filtrace s využitím papírových nebo tkaninových filtrů
- centrifugace - max. 4000 ot.min⁻¹ s ohledem na průmyslové využití
- srážení v kyselé oblasti pomocí H₂SO₄, HCl, H₃PO₄ v rozmezí pH cca 1-7
- srážení v alkalické oblasti pomocí NaOH, CaO, Ca(OH)₂ – vápenné mléko v rozmezí pH cca 7 – 12

Na základě těchto laboratorních experimentů byly vybrány zástupci neekonomičtějších a neúčinnějších postupů pro úpravu digesčních zbytků na přípravu kultivačních roztoků, viz obrázek 1.



Obrázek 1: Schéma přípravy testovaných kultivačních roztoků

Příprava obou kultivačních roztoků má společný základ, a to naředění digestátu pitnou vodou (1:5). Dále u kultivačního roztoku č. 1 následovala čistě mechanická cesta separace (síta o velikosti ok 2 mm, 0,5 mm a 0,1 mm) a ředění pitnou vodou na celkové ředění 30x, 120x, 240x a 600x. U kultivačního roztoku č. 2 následovala kombinace chemického srážení (H₂SO₄, Ca(OH)₂) a mechanické separace (síta o velikosti ok 2 mm, 0,5 mm a 0,1 mm) opět s naředěním finálního roztoku pitnou vodou na celkové ředění 6x, 30x, 120x, 240x a 600x. Koncové naředěné živné roztoky byly použity pro pěstování zelených řas *Scenedesmus cf. acutus* (CCALA č. 438, PUNCOCHAROVA 1981/14). Vybraná řasová kultura byla objednána z Botanického ústavu AV ČR, v.v.i. CCALA, Sběrka autotrofních organismů, Třeboň.

Charakteristika použitých digesčních zbytků, složení před fermentací:

- hovězí kejda, senáž, tráva (posekaná), použitý jedlý olej.
- nízký obsah částic menších než 0,1 mm, tekutý, dobře separovatelný.

Po každém kroku separace a úpravy digesčních zbytků dochází ke změně distribuce jednotlivých složek, proto chemické charakterizaci byl podroben separovaný kapalný proud ve vazbě na jeho zamýšlené využití a testování.

Pěstování zelených řas spočívalo v jejich rozkultivování v BBM médiu. Po nárůstu dostatečné biomasy řas byly spočítány buňky a přepočítány na objem 1 ml. Do 50ml Erlenmeyerových baněk bylo vždy nadávkováno 20 ml naředěného živného roztoku a k němu byla přidána řasová kultura tak, aby počáteční koncentrace v baňce odpovídala $100\ 000$ buněk·ml⁻¹. U takto připravených kultivačních roztoků byla změřena počáteční absorbance při vlnové délce 680 nm [9] a poté se baňky umístily na orbitální třepačku (130 ot·min⁻¹) a nechaly kultivovat při stálém osvětlení (zdroj záření 2 x 3800 lm, 9500 K) při teplotě 24-27 °C po dobu 15 dní. Poté se v pravidelných intervalech měřila absorbance kultivačních roztoků při vlnové délce 680 nm a byla též počítána koncentrace buněk pomocí *Bürkerovy* komůrky. Na konci experimentu byl vždy zjištěn výtěžek pěstované kultury řas a přepočítán na g·l⁻¹.

Výsledky a diskuse

Kultivace zelených řas byla provedena na vzorku digesčních zbytků ze zemědělské bioplynové stanice v Jižních Čechách (tj. digestát C). Řasy byly kultivovány ve dvou kultivačních roztocích připravených z tohoto digestátu.

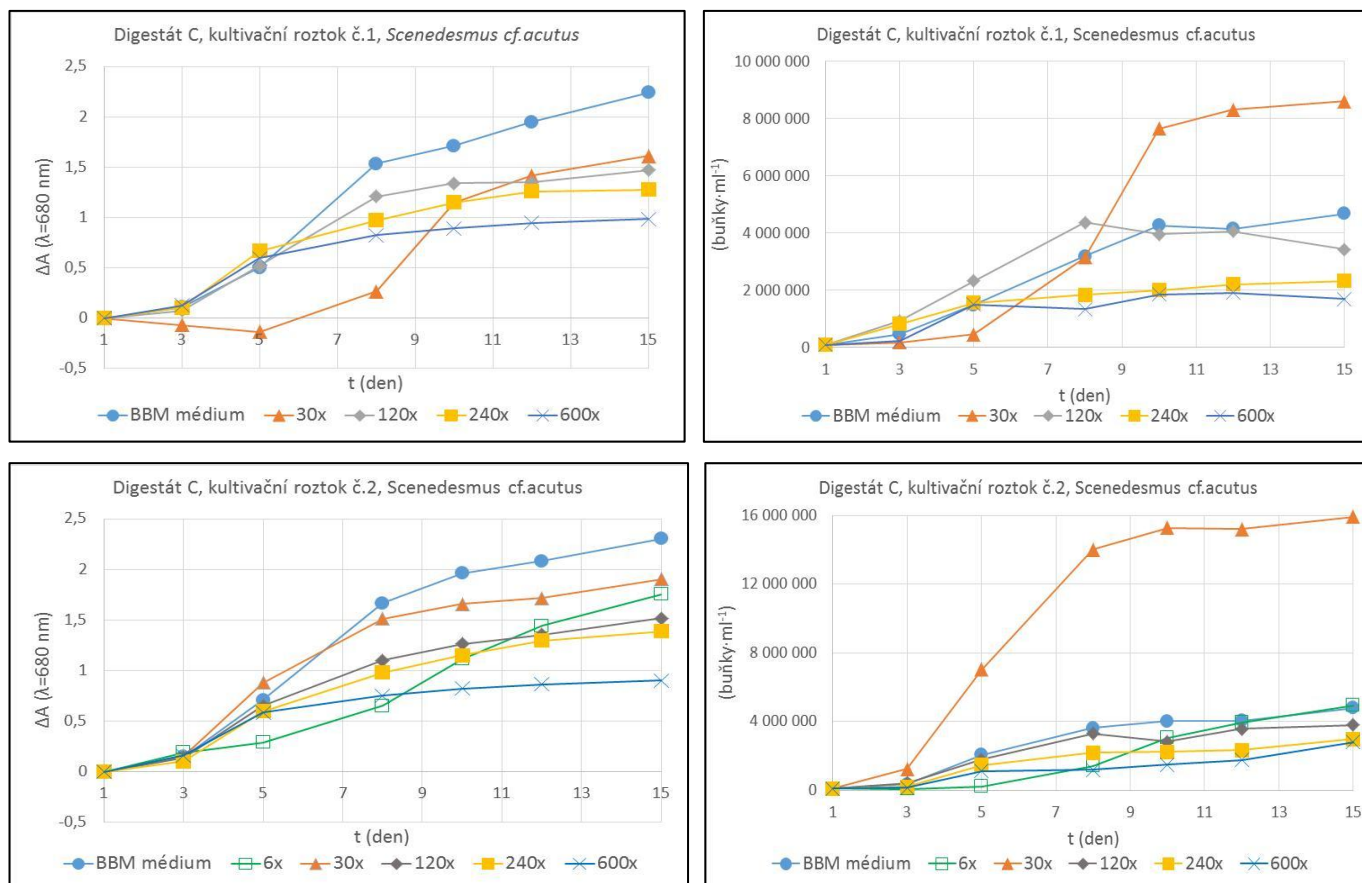
V tabulce 1 a tabulce 2 níže je uvedeno chemické složení kultivačních roztoků č. 1 a č. 2, které odpovídá 6-tinásobnému ředění.

Tabulka 1: Chemické složení kultivačních roztoků č. 1 a č. 2, hodnoty jsou uvedeny v mg·l⁻¹, kromě pH

		pH	Ca	Mg	Na	K	Mn	Fe	Cl	SO ₄ ⁻²	NO ₃ ⁻	F ⁻	PO ₄ ⁻³	N _{amon}
Digestát C	kult. roztok č. 1	8,11	150	35,8	110	743	0,31	5,9	194	61,6	2,96	0,16	3,12	428
	kult. roztok č. 2	7,88	765	19,9	102	750	0,96	0,02	175	5700	16,3	<0,05	<0,10	400

Tabulka 2: Obsah kovů v kultivačních roztocích č. 1 a č. 2, hodnoty jsou uvedeny v mg·l⁻¹

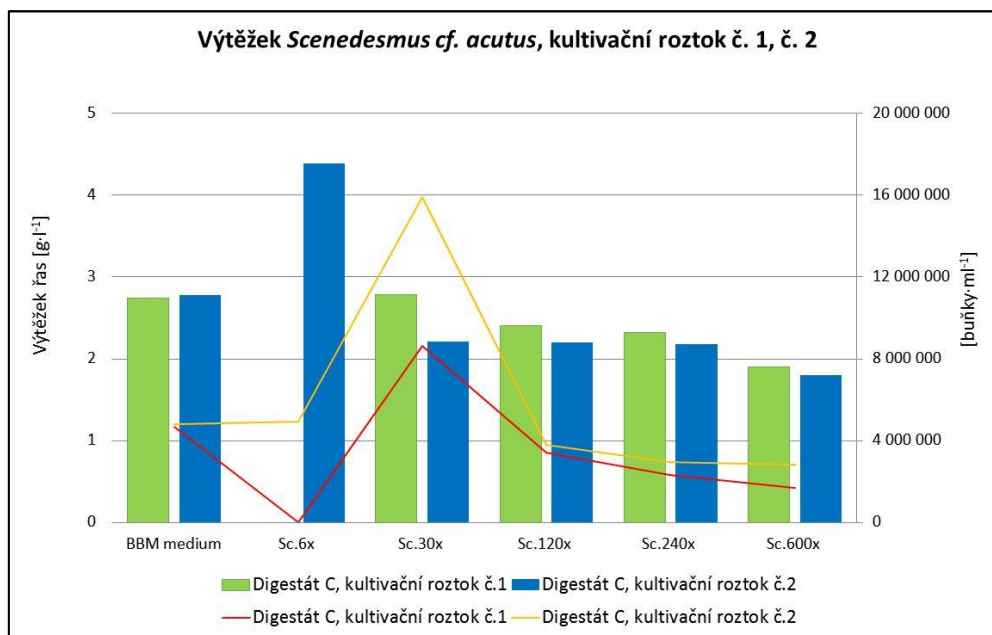
		Cu	Zn	Al	Cr	Pb	Cd	Co	Sr	Ba
Digestát C	kult. roztok č. 1	0,04	0,30	0,04	0,01	<0,01	0,01	0,02	0,27	0,06
	kult. roztok č. 2	0,12	0,31	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,60	0,10



Obrázek 2: Porovnání růstových křivek *Scenedesmus cf. acutus* v kultivačních roztocích č. 1 a č. 2 v digestátu C, pomocí rozdílů absorbancí na počátku a v průběhu měření při vlnové délce 680 nm, a pomocí koncentrace buněk na ml

Na obrázku 2 výše je zobrazeno porovnání růstových křivek řasové biomasy v kultivačním roztoku č. 1 a č. 2 z hlediska rozdílu absorpance při vlnové délce 680 nm a z hlediska počtu buněk na ml. Z růstových křivek lze odvodit, že optimální doba pro sklizeň řas je desátý až dvanáctý den od nasazení řas do kultivačních roztoků. V tyto dny řasy dosahují svého růstového maxima a mají dostatek živin. U 30x naředěného kultivačního roztoku č. 1 byly naměřeny nižší absorpance než u 30x naředěného kultivačního roztoku č. 2. U 30x ředěného kultivačního roztoku č. 1 můžeme pozorovat výrazný pokles rozdílů absorbancí na počátku kultivace, kdy dochází k selekci cenobií řas a také samotné řasy čisté hnědé zbarvení roztoku. U 6x ředěného kultivačního roztoku č. 2 můžeme pozorovat výrazný růst absorpance, nicméně z hlediska koncentrace buněk na ml není tento růst tak významný jako u 30x naředěného kultivačního roztoku č. 2.

Pokud porovnáme oba kultivační roztoky č. 1 a č. 2 z hlediska koncentrace buněk na ml, tak u obou kultivačních roztoků 30x naředěných dochází k výraznému přerůstání řas, které byly pěstovány ve srovnávacím BBM médiu. BBM médium je ideální pro kultivaci řas. Je to způsobeno již zmiňovanou selekcí jednotlivých cenobií řas, kde v méně naředěných kultivačních roztocích (tj. 6x, 30x) jsou v maximální míře jednobuněčná cenobia, a u více naředěných kultivačních roztoků (tj. 120x, 240x a 600x) převažují čtyř-, šesti a osmi buněčná cenobia, kdežto v kultivačním BBM médiu rostou všechna buněčná cenobia. V 30x naředěných kultivačních roztocích došlo k vyselektování pouze jednobuněčných cenobií, která měla optimální podmínky pro růst a došlo k jejich výraznému růstu. U 30x naředěného kultivačního roztoku č. 2 je koncentrace buněk na ml daleko vyšší než u 30x naředěného kultivačního roztoku č. 1.



Obrázek 3: Porovnání výtěžku *Scenedesmus cf. acutus* v kultivačních roztocích č. 1 a č. 2 digestátu C

Na obrázku 3 výše je zobrazeno porovnání výtěžku řasové biomasy v kultivačních roztocích č. 1 a č. 2 připravených z digestátu C. Nejvyššího výtěžku řasové biomasy z hlediska dobré kvality řas bylo dosaženo v 30x a 120x ředěném kultivačním roztoku č. 1, tak č. 2. U 30x naředěného kultivačního roztoku č. 1 je hmotnost řasové biomasy mírně zkreslena přítomností neodseparovaných pevných částic. Výtěžek pro 6x naředěný kultivační roztok č. 2 je bohužel zkreslen vypadlými krystaly CaSO_4 v průběhu kultivace, proto tedy nelze určit přesný výtěžek řasové biomasy. Z 30x naředěného kultivačního roztoku č. 2 lze získat čistší řasovou biomasu než z 30x naředěného kultivačního roztoku č. 1.

Závěry

Pro kultivaci zelených řas *Scenedesmus cf. acutus* by bylo nejvhodnější použít 30x naředěný kultivační roztok č. 2 z hlediska kvality produkované biomasy, ale i kultivační roztok č. 1. Pro zvýšení čistoty produkované řasové biomasy u kultivačního roztoku č. 1 je nutné zařadit další separační krok pro odstranění zbytkové pevné hmoty z roztoku. Před použitím 6x ředěného kultivačního roztoku č. 2 pro pěstování řas by bylo vhodné vyčkat určitou dobu od úpravy pH, aby stačily vypadnout krystaly CaSO_4 a mohly být odseparovány z roztoku, čímž by se zajistila čistota kultivačního roztoku a také spolehlivost určení výtěžku řasové biomasy.

Poděkování

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

Literatura

- [1] IEA Bioenergy: Task 37. Energy from Biogas [online]. [cit. 2016 – 10 – 27]. Dostupné z: <http://www.iea-biogas.net>.
- [2] LI, J. Biogas policy in China. 3rd China International Bioenergy and Biomass Utilization Summit, 2015, 203 – 207, www.bbs-summit.com/en.
- [3] TLUSTOŠ, P. a kol. Stanovení fyzikálních a chemických vlastností pevných a kapalných složek digestátu bioplynových stanic, certifikovaná metodika, Česká zemědělská univerzita v Praze a

Výzkumný ústav Silva Taroucy pro krajinu a okrasné zahradnictví, v.v.i., Praha 2014, ISBN: 978-80-213-2513-5.

- [4] MÖLLER, K. a MÜLLER, T. Effects of anaerobic digestion on digestate nutrient availability and crop growth: A review. *Eng. Life Sci.*, 2012, 12, 242 – 257.
- [5] MYSTKOWSKI, E. Poferment z biogazowni rolniczej nawozem dla rolnictwa. *Kukurydza*, 2015, 1 (46), 52 – 56.
- [6] FUCHS, W. a DROSG, B. Assessment of the state of the art of technologies for the processing of digestate residue from anaerobic digesters. *Water Sci. Technol.*, 2013, 67, 1984 – 1993.
- [7] LEVINE, R.B. a kol. *Neochloris oleoabundans* grown on anaerobically digested dairy manure for concomitant nutrient removal and biodiesel feedstock production. *Biomass Bioenerg.*, 2011, 35, 40 – 49.
- [8] XIA, A. a MURPHY, J. D. Microalgal Cultivation in Treating Liquid Digestate from Biogas Systems. *Trends Biotechnol.*, 2016, in press doi:10.1016/j.tibtech.2015.12.010.
- [9] UGGETTI, E. a kol. Anaerobic digestate as substrate for microalgae culture: The role of ammonium concentration on the microalgae productivity. *Bioresour. Technol.*, 2014, 152, 437 – 443.

Cultivation of green algae *Scenedesmus cf. acutus* with the use of digestion residues

Pavla HRYCHOVÁ, Marek ŠÍR, Antonín BERVIC

University of Chemistry and Technology Prague, Faculty of Environmental Technology, Czech Republic

e-mail: hrychovp@vscht.cz

Abstract

*This paper deals with a comparison of the cultivation yields of *Scenedesmus cf. acutus* algal biomass in two culture solutions no. 1 and no. 2, which were prepared from a single type of digestate. The procedure used for the preparation of culture solutions no. 1 and no. 2 was selected on the basis of many laboratory experiments. Both culture solutions share a common basis which is a dilution of digestate with drinking water. Mechanical separation through a selected sieve followed for culture solution no. 1. Chemical precipitation was chosen for the culture solution no. 2. Cultivation of algae then proceeded in appropriately diluted culture solution for 15 days under continuous lighting. The absorbance of culture solution at a wavelength of 680 nm was measured and cell concentration was calculated in regular intervals. Accrued algal biomass was weighed and the yield was calculate in $g \cdot L^{-1}$. The optimal culture solution for growing algae is 30x diluted culture solution no. 1 in terms of quality producing algal biomass.*

Keywords: digestion residues – digestate, separation, culture solution, cultivating, green algae.

Možnosti automatizace při práci s ionexovými kolonami v laboratorních podmínkách

Jiří MIKEŠ, Luděk JELÍNEK

Ústav energetiky, VŠCHT v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6-Dejvice

e-mail: mikesi@vscht.cz, jelinekl@vscht.cz

Souhrn

Předkládaný text popisuje vybraná zařízení, pomocí nichž lze zavést vysokou míru automatizace v laboratorních podmínkách při práci s náplňovými kolonami. První část je věnována kontinuálnímu měření koncentrace lithia v měřící cele iontově selektivní lithiovou elektrodou (Li – ISE). Toto měření je porovnáváno se stanovením koncentrace atomovou emisní spektroskopií v jednotlivých frakcích. Dále jsou popsány další možnosti automatizace v laboratorním užití včetně konkrétních zařízení, softwaru a vhodných alternativ. Text je věnován řízení toku solenoidovými ventily, sběračům kapalných frakcí, a PID regulaci průtoku pomocí programovatelných čerpadel a průtokoměrů.

Klíčová slova: automatizace, in-line měření, LabView, Li – ISE, lithium

Úvod

Ionexové technologie hrají nezastupitelnou roli v mnoha oblastech průmyslové úpravy vody, jako jsou například desalinace vody, příprava demineralizované vody¹, recyklace kovů z oplachových vod po galvanickém pokovování², odstraňování dusičnanů³ z pitných vod a další. Nejčastěji se s ionexy pracuje v náplňových kolonách. Životnost ionexů se pohybuje v řádu jednotek až desítek tisíc cyklů⁴. V průmyslovém měřítku se téměř výhradně používají automatizované procesy řízené více či méně sofistikovaným softwarem.

V laboratorních podmínkách dochází k automatizaci pozvolněji. Kontinuální měření rychlosti průtoku stále ještě není standardem. Průtok se nastavuje výkonem čerpadla a ne vždy se zohledňuje vliv užitých ionexů. Analýza složení roztoků opouštějících kolonu je prováděna téměř výhradně diskontinuálně. Kvůli absenci odplynění a absenci detekce průtoku pracovních roztoků v prostoru před vlastní kolonou jsou badatelé vystaveni nebezpečí vniknutí bublinek vzduchu nebo dokonce úplnému vyschnutí kolony. Díky nízké automatizaci jsou v laboratorní práci kladeny značné nároky na pečlivost a časově náročnou kontrolu. V posledních desítkách let dochází k rozvoji *in-line* a *on-line* měření chemického složení⁵.

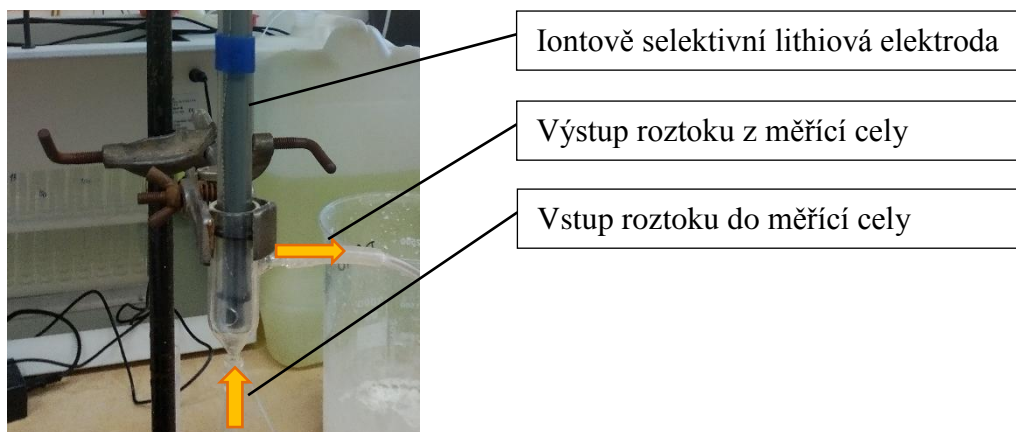
Kontinuální měření složení roztoků opouštějících kolonu

Při laboratorní práci s ionexovými kolonami často vyvstává potřeba měřit složení frakcí vystupujících z kolony. Jednou z analytických technik dobře použitelnou při *in-line* stanovení koncentrace iontů v roztocích a dalších kapalinách jsou iontově selektivní elektrody (ISE)⁶. ISE se používají kvůli své jednoduchosti, nízké ceně a praktičnosti pro stanovení širokého spektra iontů v roztocích⁷⁻⁹. Autoři článku se zabývají izotopovou separací lithia, proto je text tohoto článku zaměřen právě na měření koncentrace lithia ve výstupním roztoku. V dostupné literatuře je Li – ISE věnována například práce Coldur a kol.¹⁰ popisující stanovení koncentrace lithia ve farmaceutických přípravcích a vzorcích lidského séra pomocí průtokové vstříkovací analýzy.

Použité vybavení a chemikálie

Pro kontinuální měření koncentrace lithia byla využita Li – ISE (Nordantec, Německo). Měření probíhalo ve skleněné měřící cele se spodním plněním, viz obrázek 1. Při výrobě měřící cely bylo myšleno hlavně na laminárnost průtoku kolem frity elektrody a na minimalizaci objemu cely. Elektroda byla standardně uchována v suchu a po dobu jedné hodiny před měřením vložena do roztoku LiCl o $c = 0,1 \text{ mmol.l}^{-1}$. Závislost rozdílu potenciálů na koncentraci je dle údajů výrobce lineární, vzhledem k přítomnosti interferujících NH_4^+ iontů v modelovém roztoku však bylo přistoupeno ke čtrnáctibodové

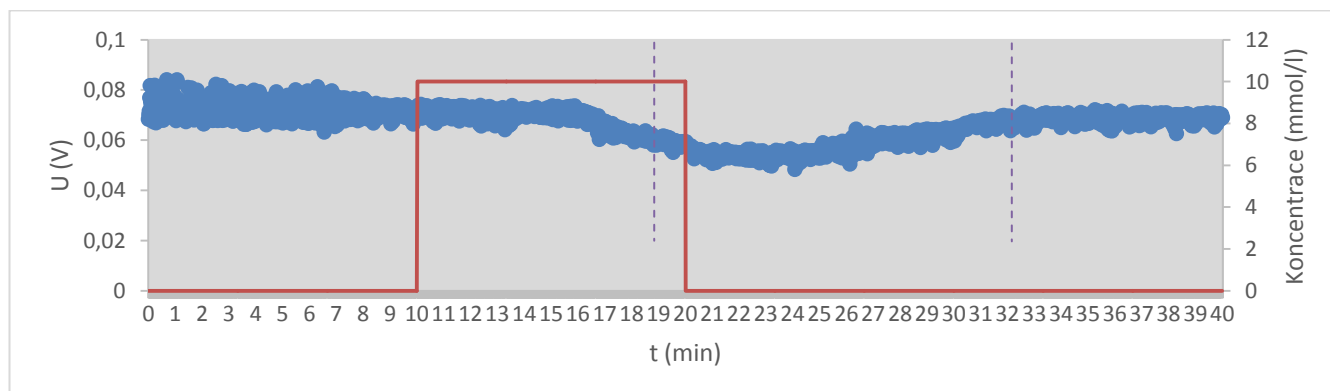
kalibraci v plném měřicím rozsahu. Pro měření byly využity roztoky LiNO_3 o $c = 10 \text{ mmol.l}^{-1}$ a NH_4Cl o $c = 0,5 \text{ mol.l}^{-1}$, (p.a., Lachner, ČR). Signál z Li – ISE byl zesílen operačním zesilovačem PHAMP-2 (Newport, USA). Snímání probíhalo při frekvenci vzorkování 1 Hz měřicí kartou USB 6210 (National Instruments, USA). Výsledky byly zaznamenány a částečně zpracovány v pokročilém software LabView (National Instrument, USA). Pro referenční stanovení koncentrace lithia v roztoku bylo použito atomového emisního spektroskopu Spectra AA 220 (Varian, USA). Měření oběma metodami probíhalo při průtoku $0,64 \text{ ml.min}^{-1}$.



Obrázek 1: Měřicí cela s Li-ISE elektrodou

Výsledky a diskuse

Jak je patrné z obrázku 2, Li – ISE reaguje na změnu složení roztoku. Koncentraci 0 mmol.l^{-1} odpovídá rozdíl potenciálů asi 70 mV a koncentraci 10 mmol.l^{-1} rozdíl potenciálů 50 mV . Po začátku měření trvá přibližně 8 minut, než má měřený signál akceptovatelnou amplitudu. V závislosti na měřicí soustavě reaguje Li – ISE na změnu koncentrace po 7 minutách od nástřiku Li roztoku, po ukončení nástřiku tato prodleva trvá přibližně 10 minut, dochází tedy k 3 minutovému rozmytí, které může být způsobeno nelaminárním chováním (míšením) roztoku v měřicí cele či fluktuacemi v průtoku. Relativně velké zpoždění může být eliminováno zkrácením trasy od měřeného místa, v případě kolonových procesů paty kolony, k měřicí cele. Li – ISE není zcela selektivní, např. zmiňovaná elektroda má selektivní koeficient pro hořečnaté kationty $3 \cdot 10^{-4}$, rubidné a cesné $2 \cdot 10^{-3}$, amonné $8 \cdot 10^{-3}$ a pro sodné dokonce jen $3 \cdot 10^{-2}$. Dokonale selektivní elektrody nejsou ani pro jiné analyty. Využití ISE elektrod tedy připadá v úvahu při jednoduché matici či známém složení matrice.



Obrázek 2: Závislost rozdílu potenciálů Li-ISE na čase, žlutými čarami jsou vyznačeny časy, kdy výstupní signál z elektrody zareagoval na změnu koncentrace na vstupu do měřicí soustavy, oranžově je vyznačena okamžitá koncentrace lithia na vstupu do měřicí aparatury

Řízení toku solenoidovými ventily

Ionexy zpravidla pracují ve čtyřech cyklech: pracovní období, praní, regenerace a vymývání roztoku. Při odstraňování nežádoucích složek dochází po dosažení užitečné kapacity k průniku odstraňované látky do vystupujícího roztoku, což je důvodem k ukončení pracovního období¹¹. To v praxi znamená, že se na kolonu začne pouštět místo čištěného roztoku regenerační činidlo. Pro řízení průtoku v laboratoři jsou solenoidové ventily, které řídí (přepínají) toky pomocí elektromagnetu. Díky elektrickému ovládní se snadno řídí s pomocí počítače. Solenoidové ventily mohou být jedno- i vícecestné. Relativně běžně se v laboratořích používají jednotky obsahující i více solenoidových ventilů s normovanými vývody. Příkladem může být zařízení Spider C03 (Ecom, ČR), které obsahuje dva vícecestné ventily (3- a 6-cestný). Přes sériový port RS 232 je možná komunikace a řízení této jednotky počítačem buď využitím výrobcem dodávaného software ECOMAC nebo pomocí komunikačního protokolu v libovolném programu. Přímé řízení a programování zmiňovaného zařízení bylo úspěšně realizováno v prostředí LabView.

Automatické sběrače frakcí

Při odstraňování nežádoucích složek, použití ionexů pro izotopovou separaci a dalších laboratorních procesech bývá nutné měřit složení roztoků opouštějících kolonu plněnou ionexem. Pro tyto se s výhodou, již od padesátých let minulého století, používají sběrače frakcí^{12, 13} s různou mírou automatizace. Souhrnná rešerše dostupných sběračů frakcí není autorům známa. Za zmínku stojí práce (Rosentreter, Huber)¹⁴ zabývající se srovnáním sběračů frakcí automaticky se spouštějícím na základě UV odezvy se sběrači spouštějícími se na základě hmotnosti.

Nabídka automatických sběračů frakcí je v dnešní době široká. Relativně spolehlivě fungující je automatický sběrač frakcí Fraction Collector FCC 61 (Laboratorní přístroje Praha, ČR), který i přes své stáří může být dostačující pro určité laboratorní aplikace. Doba sbírání jednotlivých frakcí lze volit mezi 1 sekundou a 99 minutami. Sběrání probíhá kontinuálně, přístroj je schopný sbírat 60 frakcí. Komunikace s PC je značně obtížná, u sběrače frakcí nelze naprogramovat vypnutí.

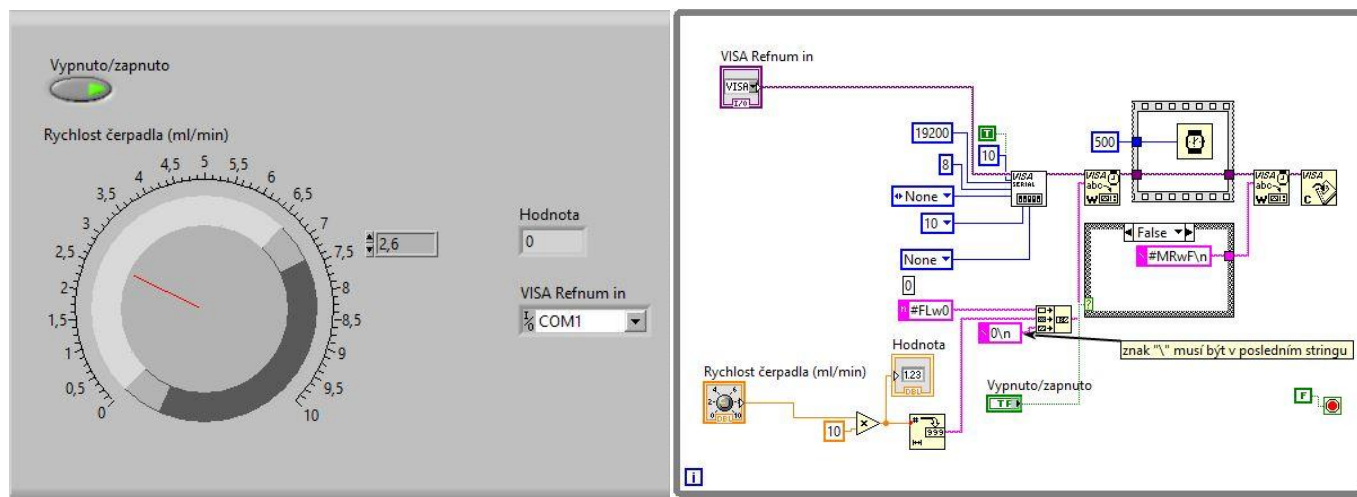
Vysokou variabilitou a širokým využitím vyniká sběrač DeltaChrom FC 500 (Watrex, ČR). Jeho základem je dvouosý x – y posuv, na kterém je připevněn přívod frakcí do kovové jehly. Z této jehly kapou frakce do nádob (zkumavek) umístěných pod ní v racku. Jednou z jeho předností je integrovaný dvoucestný solenoidový ventil, který umožňuje přerušované sbírání frakcí dle volby operátora, toto je vhodné, když je potřeba sbírat jen určité frakce vytékající z kolony (vrcholy pík apod.). Zmiňovaný sběrač je schopný pracovat s různými velikostmi a počtem frakcí až do 195 frakcí. Šířka frakce je volitelná mezi 0,1 až 9999,9 min. Sběrač lze řídit přes dotykový LCD displej nebo v PC přes sériový port či USB. V případě řízení počítačem je variabilita využití ještě mnohem vyšší, je možné si libovolně volit počet a velikost frakčních nádob dle potřeby. Všechny komponenty, s kterými přichází do styku sbírané frakce, jsou vyrobeny z teflonu, až na kovovou dávkovací jehlu.

Řízení průtoku spřažením čerpadla a průtokoměru

Jak již bylo uvedeno výše, během pracovního cyklu ionexového lože dochází k objemovým kontrakcím, které mají přímý vliv na rychlost průtoku a proteklé množství. Pokud chceme sbírat frakce po stejných objemech, je nutné udržovat konstantní průtok, což znamená nutnost kontinuálně měnit výkon čerpadla (čerpadel) v závislosti na aktuálním průtoku. Každá regulační soustava průtoku se skládá z měřícího členu, akčního členu a regulátoru. Akčním členem může být samo čerpadlo, které je schopné měnit svůj výkon. V současné době se používají především PID regulátory, složené z proporcionální, integrační a derivační složky regulace. Proporcionální část reaguje na velikost regulační odchylky, integrační složka na dobu trvání odchylky od žádaného stavu a integrační složka na rychlost změny regulační odchylky¹⁵. Pro běžné použití plně postačuje výpočet regulační funkce pomocí zabudovaných funkcí programů pro zpracování dat (Maple, Matlab, LabView). Je nezbytně nutné, aby čerpadlo i průtokoměr bylo možné ovládat a číst z nich data v počítači v reálném čase. Jak čerpadel, tak

průtokoměrů existuje pro laboratorní aplikace nepřeberné množství a jejich řešení je daleko nad možnosti tohoto textu.

Jako příklad průtokoměru lze jmenovat TruFlo sample Monitor (Glass Expansion, USA), který je schopen pracovat při tlaku do 275 kPa a je schopen měřit v rozsahu průtoků 0,2 – 4 ml.min⁻¹. Právě na minimální průtok musí být při koupi brán zvláštní zřetel, mnoho průtokoměrů není schopno měřit průtoky pod 1 ml.min⁻¹, což může být v laboratorních podmínkách problematické. Zmíněný průtokoměr je odolný vůči minerálním kyselinám, hydroxidům i běžným organickým rozpouštědlům. Komunikace s PC je možná přes USB pomocí TCP-IP protokolu.



Obrázek 3: Ovládání čerpadla v LabView, nalevo přední panel virtuálního zařízení, napravo blokový diagram

Závěry

Li – ISE elektrodou je možné stanovovat koncentraci lithia v proudícím roztoku. Nespornou výhodou je kontinuita *in-line* měřicího procesu ve srovnání se sběrem frakcí a následným stanovením koncentrace lithia v jednotlivých frakcích. Daná metoda není vhodná pro měření, kde je vyžadována rychlá odezva.

Pro řízení toků v laboratorních podmínkách jsou vhodné solenoidové ventily, především díky jejich programovatelnosti počítačem. Vysokou míru variability a široké možnosti sběru frakcí bez účasti operátora umožňuje automatický sběrač frakcí DeltaChrom FC 500. Pro PID regulaci průtoky je možné použít spojení průtokoměru coby měřicího členu a čerpadla s nastavitelným výkonem coby akčního členu regulační soustavy.

Propojením uvedených zařízení v software LabView vzniká unikátní laboratorní aparatura schopná značně autonomního provozu, která šetří množství času a lze ji dále libovolně rozšiřovat.

Poděkování

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

Literatura

1. Shah, H. N., Rao, A. V.: Res. Ind. 39, 156 (1994).
2. Silva, R. M. P., Manso, J. P. H., Rodrigues, J. R. C., Lagoa, R. J. L.: J. Environ. Sci. Health Part A-Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng. 43, 1311 (2008).
3. Dossier, F., Croue, J. P., Dore, M.: Environ. Technol. 14, 567 (1993).
4. Jelinek, L.: *Desalinační a separační metody v úpravě vody*. VŠCHT Praha, Praha 2008.
5. Bonastre, A., Ors, R., Capella, J. V., Fabra, M. J., Peris, M.: TrAC, Trends Anal. Chem. 2005, 24 128 (2005).
6. El-Rahman, M. K. A., Zaazaa, H. E., ElDin, N. B., Moustafa, A. A.: ACS Sustainable Chem. Eng. 4, 3122 (2016).
7. Kaushal, S., Badru, R., Kumar, S., Mittal, S. K., Singh, P.: RSC Adv. 2016, 6, 3150 (2016).
8. Ramanjaneyulu, P. S., Kumar, A. N., Sayi, Y. S., Ramakumar, K. L., Nayak, S. K.: J. Hazard. Mater. 205 (2012).
9. Zamani, H. A., Behmadi, H.: E-J. Chem. 9, 308 (2012).
10. Coldur, F., Andac, M., Isildak, I.: J. Solid State Electrochem. 14, 2241 (2010).
11. Hübner, P.: *Úprava vody*. VŠCHT Praha, Praha 2015.
12. Ginsburg, V.: Anal. Chem. 28, 279 (1956).
13. Wechter, W. J., McCarty, J. E., Fisher, B. E.: Anal. Chem. 31, 159 (1959).
14. Rosentreter, U., Huber, U.: J. Comb. Chem. 6, 159 (2004).
15. Kadlec, K., Fexa, J.: *Měřicí technika*. Nakladatelství technické literatury, Praha 1983.

Automation of Operations with Column packaged by Ion Exchange resin in laboratory Conditions

Jiří MIKEŠ, Luděk JELÍNEK

University of Chemistry and Technology, Prague, Faculty of Environmental Technology, Czech Republic

e-mail: mikesi@vscht.cz, jelinekl@vscht.cz

Summary

The presented text describes selected devices for high-level automation for packed column operation under laboratory conditions. The first part is focused on continuous measurement concentration of lithium by ion selective lithium electrode in the measurement cell. This Measurement is compared with measurement concentration of lithium by atomic emission spectroscopy in each fraction. The second part of this work contains descriptions of devices and software for lab automation and their suitable alternatives, primarily to flow control by solenoid valves, fraction collectors and PID regulation.

Key words: automation, in-line measurement, LabView, ion selective lithium electrode, lithium

Záchyt CO₂ na hydrotalcitech za vysokých teplot

Barbora MIKLOVÁ, Marek STAF, Veronika VRBOVÁ, Lenka JÍLKOVÁ

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 18 Praha 6

e-mail: miklovab@vscht.cz

Souhrn

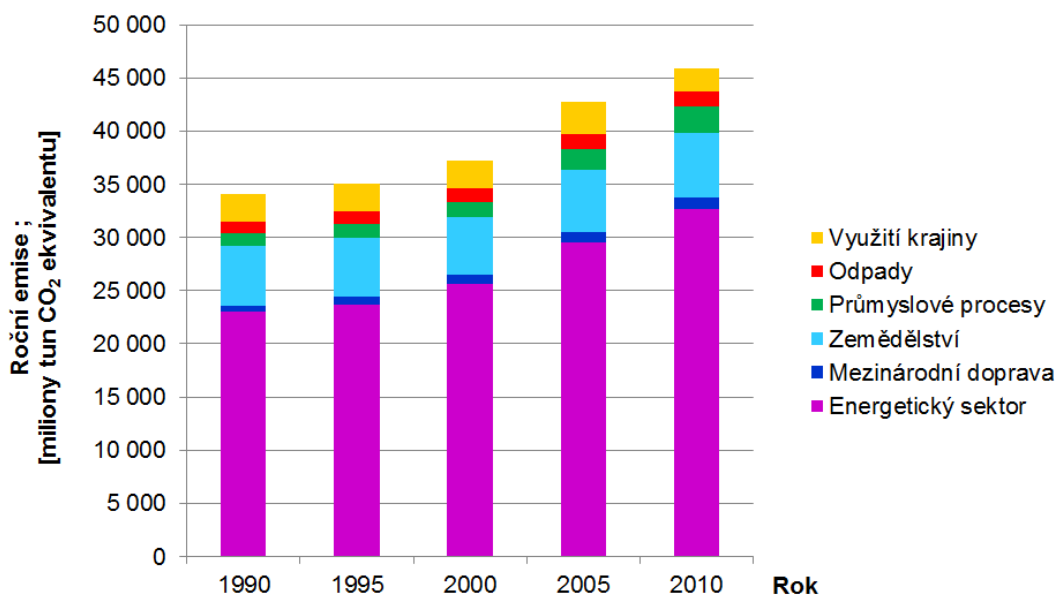
Stále se zvyšující koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře představuje významný celosvětový problém. Jedna z možných metod řešení je zachycování a ukládání CO₂. Tato práce se zaměřila na možnost aplikace sorbentů odvozených od hydrotalcitu v technologii post-combustion separace diskutovaného plynu. Byly syntetizovány a otestovány dva sorbenty, jeden neimpregnovaný a druhý impregnovaný uhličitánem draselným. Impregnace materiálu se prováděla pro zvýšení bazicity, která vedla ke zlepšení sorpčních vlastností pro záchyt CO₂. Pro sorpci oxidu uhličitého byla použita laboratorní aparatura inspirovaná karbonátovou smyčkou ve fluidním režimu. Měření ovšem probíhalo v reaktoru s pevným ložem. Během měření byly sledovány strukturální změny vzorků a stabilita z hlediska multicyklického testování kalcinace/karbonatace.

Klíčová slova: oxid uhličitý, vysokoteplotní sorpce, hydrotalcit, impregnace

Úvod

V posledních desetiletích došlo k výraznému nárůstu globálních emisí oxidu uhličitého, které vznikají ze spalování fosilních paliv. V roce 1990 globální emise oxidu uhličitého činily 24,3 gigatun (Gt) a do roku 2014 vzrostly na hodnotu 35,5 Gt. Obrázek 1 popisuje vývoj emisí CO₂ mezi lety 1990 a 2010. Emise z mezinárodní dopravy (letecká a námořní) jsou zde uvedeny zvlášť, protože nejsou součástí emisních inventur jednotlivých zemí. Všechny ostatní druhy dopravy jsou zahrnuty v emisích z energetického sektoru. Narůstající koncentrace skleníkových plynů (dále jen GHG, Greenhouse Gases), a především CO₂, v atmosféře vede ke globálnímu oteplování, které se projevuje růstem průměrné teploty na Zemi a dalšími nežádoucími klimatickými efekty. Příkladem těchto změn je ústup ledovců a s tím související zvyšování hladiny oceánů. Klimatické změny dále ovlivňují úrodu, výskyt rostlin v přírodě atd.¹⁻⁵

Vzhledem k tomuto významnému růstu emisí GHG bylo rozhodnuto omezit jejich stále se zvyšující koncentraci tak, aby nárůst celosvětové průměrné teploty byl udržen výrazně pod 2 °C oproti úrovni před průmyslovou revolucí. Rozhodnutí, že je potřeba najít vhodné technologie na snižování emisí GHG, posiluje úspěšný ratifikační proces Pařížské dohody (Paris Agreement), uzavřené na 21. konferenci smluvních stran Rámcové úmluvy OSN o změně klimatu. Bohužel zatím neexistuje žádný náznak toho, že tento scénář bude splněn do roku 2030. Naopak je větší pravděpodobnost, že do tohoto roku se zvýší úroveň emisí na hodnotu kolem 55 Gt. Z tohoto předpokladu vyplývá, že bude zapotřebí mnohem většího usilí na snížení emisí, než jakého by bylo třeba pro udržení průměrné teploty pod 2 °C^{6,7}.



Obrázek 6: Globální emise CO₂ pro jednotlivé sektory¹.

Fosilní paliva, která jsou používána v dnešní době, produkují poměrně značné množství energie, ale také emise GHG. Oproti tomu z obnovitelných zdrojů, jako jsou vodní, větrné, solární nebo geotermální elektrárny, se vyrábí energie, která je vnímána jako čistá. Nicméně obnovitelné zdroje jsou silně závislé na regionu a klimatických podmínkách. Z těchto důvodů je v mnoha zemích stále velmi důležité spalování fosilních paliv⁸.

Současné technologie nejsou schopny snížit emise oxidu uhličitého na úroveň požadovanou legislativami vyspělých zemí ani na základě doporučení od Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Většina scénářů počítá do budoucna se spalováním a používáním fosilních paliv, což vede k předpokladu, že emise oxidu uhličitého se stanou hlavním přispěvatelem ke globálním klimatickým změnám. Tvrzení International Energy Agency (IEA) tento předpoklad jen potvrzuje, protože předpovídá nárůst spotřeby energií o 45 % do roku 2030. Proto je důležité najít způsoby, které budou schopny uvedený problém potlačit. Snižování atmosférické koncentrace CO₂ a jeho emisí do ovzduší by mohlo být docíleno třemi způsoby:

- Snižováním energetické náročnosti, tedy efektivnějším využíváním energií. Tím se myslí buď zvýšit účinnost zařízení, která vyrábějí energii, nebo zvýšit účinnost zařízení, která ji přijímají.
- Použitím nízkouhlíkatých nebo neuhlíkatých zdrojů energie, neboli přechodem od fosilních paliv k obnovitelným zdrojům nebo vodíku.
- Odstraňováním oxidu uhličitého, které se týká rozvoje a zlepšování technologií pro záchyt a uskladnění CO₂⁹⁻¹⁰.

První dvě uvedené možnosti jsou sice atraktivní vyhlídky do budoucna, ale mají ekonomická, technická i sociální omezení. Poslední uváděný způsob je soubor metod známých jako Carbon Capture and Storage (CCS), neboli zachycování a ukládání oxidu uhličitého. Vhodně zvolená technologie CCS by měla být schopna zachytit až 90 % oxidu uhličitého ze zdroje. Tento záchyt by měl být podmíněn, co nejnižším zvýšením nákladů na výrobu energie, nejlépe pod 20 %¹⁰⁻¹⁴.

CCS se rozumí odstraňování CO₂ ze zdroje a umístění do hlubinných geologických formací pro dlouhodobé skladování. Efektivita metody závisí na třech po sobě následujících krocích: záchytu CO₂, dopravě CO₂ a jeho finálním uskladnění. Řešení prvního kroku CCS technologie zahrnuje celkem tři různé přístupy. Těmi jsou pre-combustion (odstranění uhlíku z pevných nebo plyných paliv před jejich spalováním), post-combustion (záchyt CO₂ ze spalin) a poslední možnost oxy-fuel, kde dochází ke spalování paliva v proudu čistého kyslíku^{10, 14}.

Pro proces post-combustion, na který je tato práce zaměřena, se dají aplikovat v zásadě následující 3 metody: absorpce, adsorpce nebo membránová separace. Pro adsorpční proces je možné použití mnoha různých sorbentů, jako jsou adsorbenty na uhlíkové bázi, zeolity resp. molekulová síta, materiály založené na sloučeninách lithia, adsorbenty z oxidu vápenatého, látky odvozené od hydrotalcitů (HTLC) nebo nová třída materiálů známá jako metal organic framework (MOF)^{10, 14-17}.

Adsorbent, který má zachytit relevantní množství CO₂ za vysokých teplot, musí mít vhodnou adsorpční/desorpční kinetiku a jeho adsorpční kapacita musí být opakovatelná v jednotlivých cyklech kalcinace/karbonatace. Sloučeniny typu hydrotalcitu jsou uváděny jako sorbenty s dobrými vlastnostmi pro záchyt CO₂ za vysokých teplot¹⁸.

Hydrotalcity se nachází v přírodě, ale mohou být také vyráběny průmyslově. Ročně je jich takto vyprodukováno několik tisíc tun, protože našly uplatnění jako katalyzátory, prekurzory dalších chemických výrobků, nosiče katalyzátorů nebo polymerní stabilizátory. Ohledně použití jako adsorbentu pro záchyt CO₂ se HTLC vyznačují dobrou stabilitou a snadnou regenerací¹⁹.

Sloučeniny typu hydrotalcitu, jinak známé jako vrstevnaté hydroxidy nebo aniontové jíly, patří do skupiny jílových minerálů. Jejich struktura se skládá z dvouvrstevných hydroxidů, které se střídají s vrstvami z aniontů a molekul krystalové vody. Obecný vzorec HTLC je uveden níže (1). Jejich pozitivně nabitě vrstvy, tvořené brucitem (Mg(OH)₂), udávají vlastnosti jako jsou: adsorpční kapacita, pohyblivost aniontů a molekul vody, specifický povrch a strukturální stabilita. Pozitivní náboj v brucitové vrstvě je přičítán trojmocným kationtům, které se vyměňují s dvojmocnými kationty ve středu oktaedrů. Vrcholy oktaedrů jsou tvořeny hydroxylovými skupinami (obrázek 2). Jednotlivé oktaedry jsou pak spolu poutány brucitovými strukturami^{19, 20, 21}.



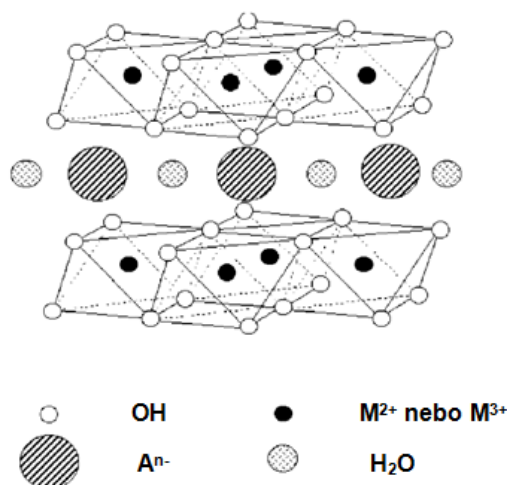
M_(II) Mg, Cu, Ni, Co, Mn, Zn

M_(III) Al, Fe, Cr, V

Aⁿ⁻ CO₃²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻

x 0,1 – 0,33

V obecném vzorci M_(II) představuje dvojmocný kation, M_(III) je kation trojmocný a Aⁿ⁻ je n-mocný anion. Hodnota x udává míru zastoupení trojmocných kationtů v hydroxidových vrstvách a její rozmezí je nejčastěji mezi hodnotami 0,10 až 0,33. V závislosti na bazicitě HTLC a poměru dvojmocných a trojmocných kationtů se zvyšuje nebo naopak snižuje adsorpční kapacita CO₂^{18, 21}.



Obrázek 2: Struktura sloučenin typu hydrotalcitů²².

Vzhledem k možnosti využití těchto sorbentů pro záchyt oxidu uhličitého ze spalin je zapotřebí hlubšího výzkumu klíčových vlastností. Pozornost je věnována především kinetice, správným technologickým podmínkám pro industrializaci, entalpii adsorpce, fyzikálním vlastnostem nebo nákladům na výrobu^{17, 22}.

Experimentální část

Příprava sloučenin typu hydrotalcitu

Hydrotalcity byly připraveny na základě studií, které publikovali Yang a Kim¹⁸. Ti popisují dvě metody výroby těchto sorbentů, a to nízkou supersaturační metodu, kde je nezbytné kontrolovat hodnotu pH, nebo vysokou supersaturační metodu. Ta poskytuje lepší výsledky, a to především pro molární poměr Mg/Al = 2 a impregnovaný HLTC 20 % hm. K₂CO₃^{18, 23}.

Byly připraveny dva vodné roztoky A a B, jejich složení je popsáno v tabulce 1. Roztok A byl za stálého míchání po kapkách přidáván k roztoku B po dobu 20 minut. Výsledná sraženina krystalizovala 18 hodin za stálého míchání a teploty 65 °C. Poté byl tento roztok přefiltrován a filtrační koláč byl vysušen v sušárně při teplotě 100 °C do konstantní hmotnosti. Vysušený vzorek byl kalcinován při 450 °C 2 hodiny. Druhý vzorek HLTC byl připraven stejnou cestou jako byla popsána, ale po kalcinaci byl ještě impregnován K₂CO₃, aby došlo ke zvýšení bazicity pro záchyt oxidu uhličitého. Impregnace byla provedena mokrou metodou, kdy bylo přidáno adekvátní množství uhličitanu draselného ve formě vodného roztoku k HTLC. Takto impregnovaný vzorek byl sušen při 100 °C 8 hodin a poté byl kalcinován v muflové peci při 450 °C 8 hodin¹⁸. Oliveira ve své studii uvádí, že adekvátní množství K₂CO₃ je takové, aby bylo dosaženo 20 % hm. K²³.

Tabulka 1: Chemikálie pro přípravu roztoků¹⁸.

Roztok	Použité chemikálie
A	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O + Al(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O
B	NaOH + Na ₂ CO ₃

Charakterizace

Vzorky byly charakterizovány pomocí stanovení specifického povrchu a distribuce velikostí pórů, k čemuž sloužil přístroj Coulter SA 3100. Jedná se o univerzální analyzátor, který se používá k měření specifického povrchu a k charakterizaci pórů tuhých materiálů. Další využití je měření adsorpční izotermy, z které je následně stanoven BET povrch. Tento přístroj má vestavěné odplynění a vakuovou pumpu a během měření dochází k nepřetržitému záznamu tlaku nasycení. Analyzátor je vybaven potrubím s minimálním objemem, což umožňuje docílit zvýšení citlivosti a urychlení analýzy. Na rychlost analýzy má vliv i to, že náložka vzorku je velmi malá. Před vlastním měřením dojde k odplynění vzorku, které trvá 2 – 4 hodiny, při teplotě 150 °C. Povrch adsorpčních materiálů se zjišťuje pomocí adsorpce dusíku při jeho teplotě varu (77 K) a doba analýzy se odvíjí od povrchu vzorku²⁵.

Rentgenová difrakční analýza (XRD) byla použita pro zjištění struktury připravených HTLC. Toto měření bylo provedeno na přístroji PANanalytical X'Pert PRO s Cu lampou. Systém se skládá z goniometru, počítače pro měření a vyhodnocování dat s databází PDF-4+ 2015 obsahující 365 877 experimentálních a počítaných práškových karet²⁶.

Quantachrome ASiQ byl použit pro porovnání námi vyrobeného HTLC s hydrotalcitem připraveným jiným postupem, konkrétně nízkou supersaturační metodou. Tímto analyzátozem se testuje fyzikální adsorpce nebo chemisorpce plynu. Jako nosný plyn se používá helium, krypton, argon nebo vodík. Přístroj umožňuje uživateli nastavit analytické parametry. Dvě odplyňovací nádrže umožňují udržet nastavený limitní tlak po dobu měření ve velmi úzkých mezích. Quantachrome ASiQ nabízí možnost propojení s hmotnostním detektorem, což je výhodné pro identifikaci látek desorbovaných ze saturovaného materiálu. Ke zjištění zachyceného množství analytu se využívá manometrické techniky, při které se zaznamenává změna tlaku v měřící cele podle objemu kolem vzorku²⁷.

Stanovení sorpčních vlastností

Stanovení sorpčních vlastností laboratorně připravených sorbentů bylo provedeno v aparatuře, která je inspirována karbonátovou smyčkou, ale testování probíhalo diskontinuálně v reaktoru s fixním ložem (obrázek 3). Aparatura byla navržena pro měření za atmosférického tlaku a pro velikost částic 0,5 – 2 mm. Rozmezí velikosti částic bylo zjištěno empiricky za účelem udržení minimálního poklesu tlaku v reaktoru. Proměření sorpčních vlastností HTLC probíhalo v ocelovém reaktoru. Ten byl umístěn ve vertikální cylindrické peci Classic 1010T (maximální teplota 1000 °C). Z tlakových lahví byl skrz ocelové kapiláry veden plyn, jehož průtok byl regulován digitálním hmotnostním průtokoměrem s elektromagnetickým regulátorem Bronkhorst EL-FLOW Select. Plyn byl přiváděn na dno reaktoru, kde procházel skrz inertní materiál, který zajišťoval rovnoměrné rozložení průtoku, a následně procházel vrstvou volně loženého vzorku. Teplota vzorku byla kontinuálně měřena termočlánkem Ni-CrNi a byla zaznamenávána teploměrem s dataloggerem Greisinger GMH 3250. Následně byl plyn vystupující z reaktoru chlazen ve spirálových chladičích. Takto ochlazený plyn byl analyzován v infračerveném spektrometru ASEKO AIR LF. Obtok, který plyn přiváděl přímo do analyzátoru, byl do aparatury zařazen, aby bylo možné měřit počáteční obsah oxidu uhličitého ve vstupujícím plynu a kalibrovat infračervený (IR) spektrometr. Na konci celé aparatury byl ještě instalován bubnový plynoměr pro měření celkového objemu plynu proteklého skrz vrstvu vzorku.

Měření sorpční kapacity sloučenin na bázi hydrotalcitů probíhalo vždy v 10 cyklech. Jeden cyklus experimentu se skládal ze dvou částí, tedy z kalcinace a karbonatace. Kalcinace se měřila za teplot 500 °C s nastavenou teplotní rampou 10 °C·min⁻¹, karbonatace byla měřena za izotermických podmínek a teplotě 400 °C. Kalcinace probíhala v atmosféře čistého dusíku, naopak karbonatace byla měřena ve směsi 14 % obj. CO₂ v dusíku. Tato směs simulovala reálné složení spalin z energetického sektoru.

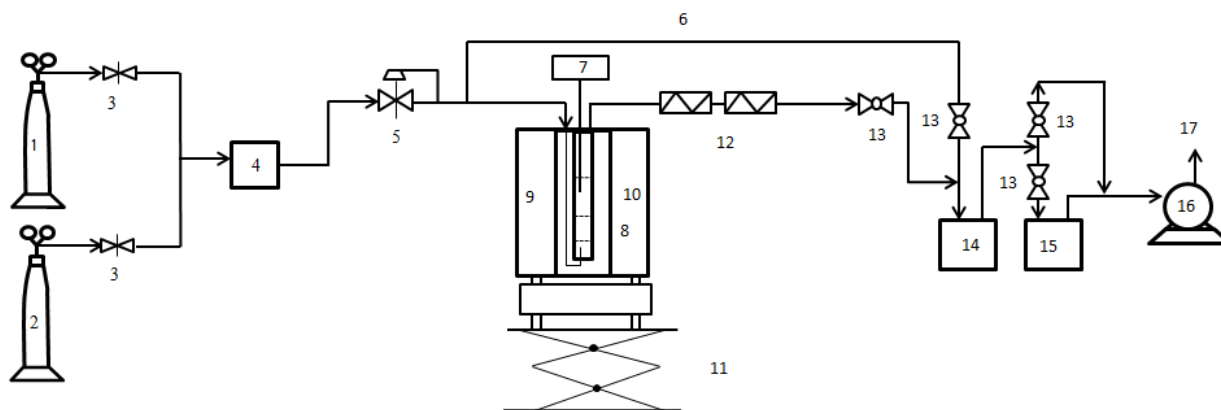
Teploty pro kalcinaci a karbonataci hydrotalcitů byly zvoleny jako kompromis mezi různými studiemi, a to 300 °C (Miguel), 450 °C (Yang a Kim) a 403 °C pro modifikované hydrotalcity (Oliveira)^{18, 19, 23}.

Průtok plynu celou aparaturou byl nastaven na 2 dm³·min⁻¹, kdy tato hodnota byla stanovena empiricky vzhledem k technickým parametrům infračerveného analyzátoru. Ke správnému fungování IR spektrometru je zapotřebí průtok plynu 0,8 – 1,0 dm³·min⁻¹, což je zajišťováno jeho vnitřní integrovanou pumpou. Z tohoto důvodu musí být průtok plynu z tlakové lahve vždy větší, než je potřeba pro integrovanou pumpu. Naopak průtok vyšší než 2 dm³·min⁻¹ může snížit citlivost měření a v závislosti na něm může dojít k chybné interpretaci konce karbonatace. Z tohoto důvodu byl do aparatury nainstalován ještě druhý bypass.

Před začátkem měření kalcinace/karbonatace procházel reaktorem se vzorkem dusík do té doby, dokud IR analyzátor nezobrazil nulovou hodnotu. Následně byl zahájen ohřev pece a byl spuštěn záznam dat z IR spektrometru, teploměru a průtokoměru. Po dosažení konečné kalcinační teploty měření pokračovalo do té doby, dokud se na IR spektrometru nezobrazila nulová hodnota CO₂. To indikovalo konec termického rozkladu vzorku. Teplota se poté nastavila na hodnotu karbonatace a měření probíhalo do té doby, než se koncentrace CO₂ v plynu na výstupu z aparatury rovnala koncentraci CO₂ v plynu na vstupu, respektive na výstupu z tlakové lahve.

Po ukončení měření byl reaktor vyjmut z pece pomocí nůžkového zvedáku, aby došlo k rychlejšímu ochlazení na laboratorní teplotu a aparatura byla připravena k dalšímu měření. Během chladnutí proudila aparaturou směs CO₂ s N₂.

Pro správné hodnocení zachyceného množství CO₂ byl naměřen mrtvý objem aparatury (tj. slepý pokus). Na základě křivky mrtvého objemu bylo možno odečíst množství CO₂, který se zdánlivě sorboval v důsledku přenosového zpoždění vyskytujícího se mezi okamžikem, kdy se otevře vstupní ventil směsi a okamžikem, kdy infračervený analyzátor snímá koncentraci oxidu uhličitého odpovídající počátečnímu složení směsi.



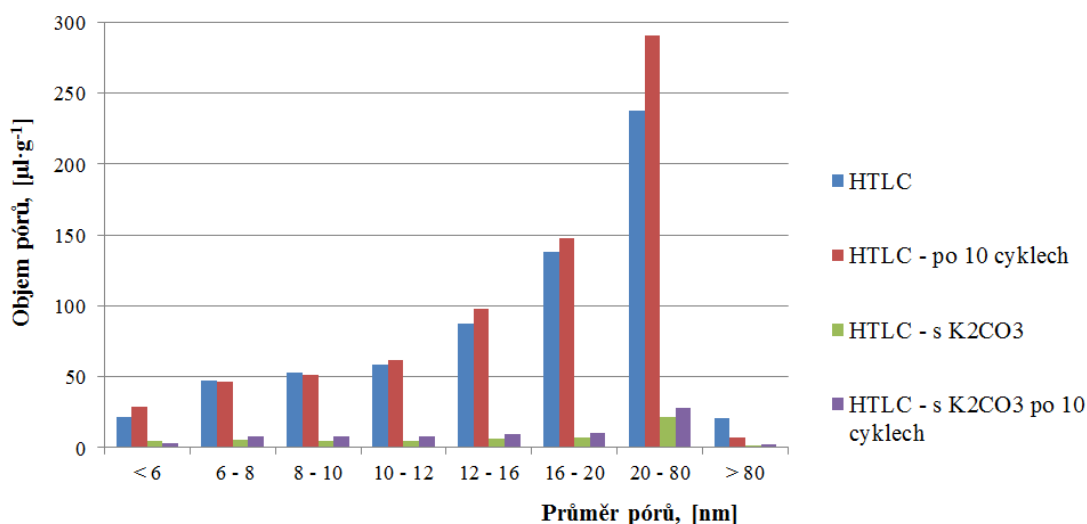
Obrázek 3: Laboratorní aparatura pro stanovení sorpčních vlastností HTLC

1, 2 – tlakové lahve (N₂; N₂+CO₂), 3 – jehlový ventil, 4 – digitální hmotnostní průtokoměr, 5 – elektromagnetický regulátor, 6 – bypass, 7 – teploměr, 8 – dno reaktoru, 9 – vertikální cylindrická pec, 10 – vrstva vzorku, 11 – nůžkový zvedák, 12 – spirálové chladiče, 13 – kulové kohouty, 14 – digitální hmotnostní průtokoměr, 15 – infračervený analyzátor, 16 – bubnový plynoměr, 17 – výstup plynu z aparatury

Výsledky a diskuse

Stanovení porozity sorbentů typu hydrotalcitu

Specifický povrch, celkový objem a distribuce velikostí pórů HTLC byly stanoveny jak pro čerstvé vzorky, tak i pro vzorky po 10 cyklech. Před měřením v analyzátoru Coulter SA 3100 byly všechny vzorky kalcinovány 2 hodiny. Výsledky z měření distribuce velikostí pórů jsou uvedeny v grafu (obrázek 4). Z tohoto grafu je zřejmé, že nedochází ke spékání pórů nebo jiným strukturálním změnám.



Obrázek 4: Vztah mezi objemem pórů a jejich průměrem

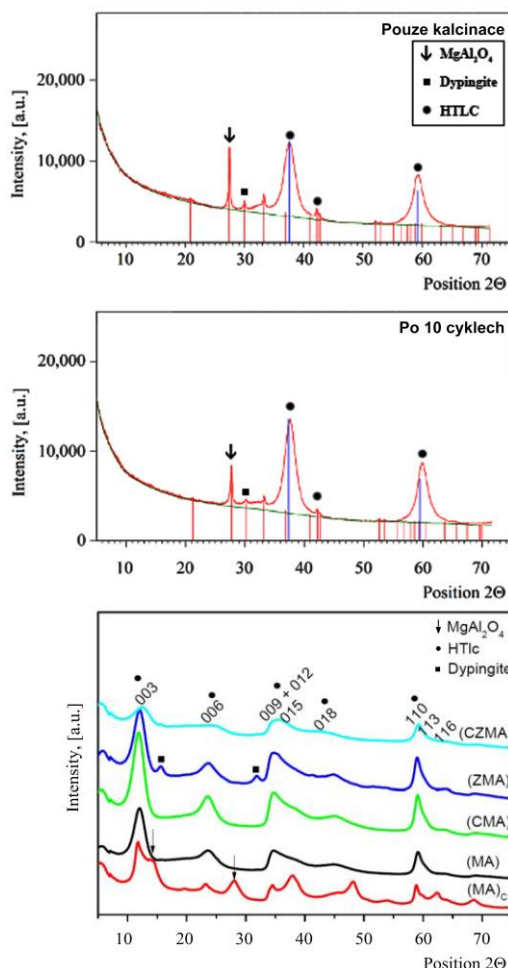
Porovnání neimpregnovaného a impregnovaného HTLC před měřením a po měření je uvedeno v tabulce 2. HTLC má mnohem vyšší BET povrch stejně jako celkový objem pórů než impregnovaný sorbent. Tento efekt je způsoben impregnačním procesem, kdy se póry zanesou uhličitánem draselným.

Tabulka 2: Porovnání celkového objemu pórů s BET povrchem

Vzorek	Celkový objem pórů [μl·g ⁻¹]	BET povrch [m ² ·g ⁻¹]
HTLC	633,80	141,340
HTLC po 10 cyklech	712,70	162,640
HTLC s K ₂ CO ₃	50,10	8,408
HTLC s K ₂ CO ₃ po 10 cyklech	69,80	11,003

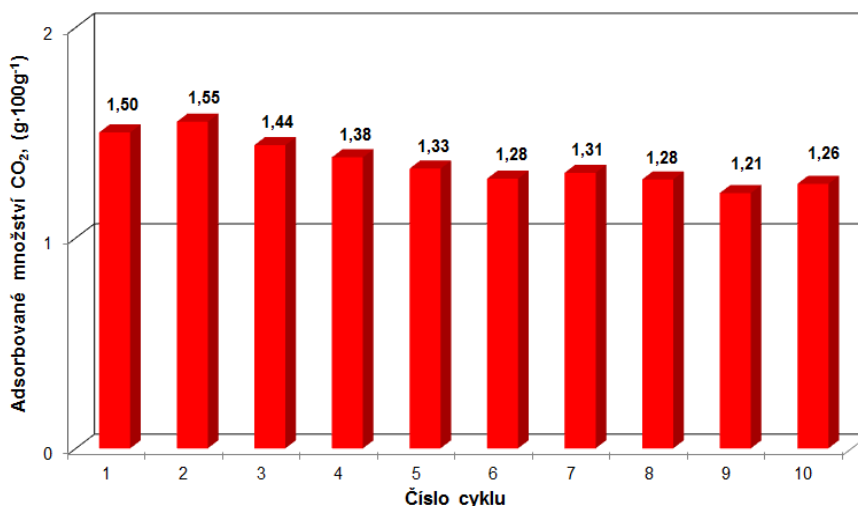
Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Data z XRD poskytla informace o struktuře laboratorně připravených HTLC. Testování bylo provedeno pro neimpregnovaný hydrotalcit před měřením (pouze kalcinován) a po 10 cyklech. Výsledná spektra byla porovnána s píky již testovaných HTLC Bhuiyanem (obrázek 5)²⁸. Z porovnání těchto spekter je vidět mírný nárůst píků typických pro HTLC, ale naopak pro píky MgAl₂O₄ a Dypingitu dochází k mírnému poklesu. Dále nám toto porovnání ukazuje, že nedochází k žádným strukturálním změnám, což je vhodné pro dlouhodobý záchyt CO₂.

**Obrázek 5: Porovnání spekter laboratorně připravených HTLC s výsledky z literatury²⁸**

Quantachrome ASiQ

Přístroj Quantachrome ASiQ byl použit jako alternativní metoda k naměření sorpčních vlastností hydrotalcitu připraveného nízkou supersaturační metodou. Získaná data (obrázek 6) ukazují hodnoty adsorbovaného oxidu uhličitého na HTLC. Při porovnání těchto naměřených hodnot s výsledky testování HTLC připraveného vysoko supersaturační metodou (obrázek 7) je hmotnost adsorbovaného CO₂ nižší než pro námi připravený hydrotalcit. To posiluje tvrzení zmíněné výše, že HTLC připravený vysokou supersaturační metodou poskytuje vyšší záchyt CO₂.

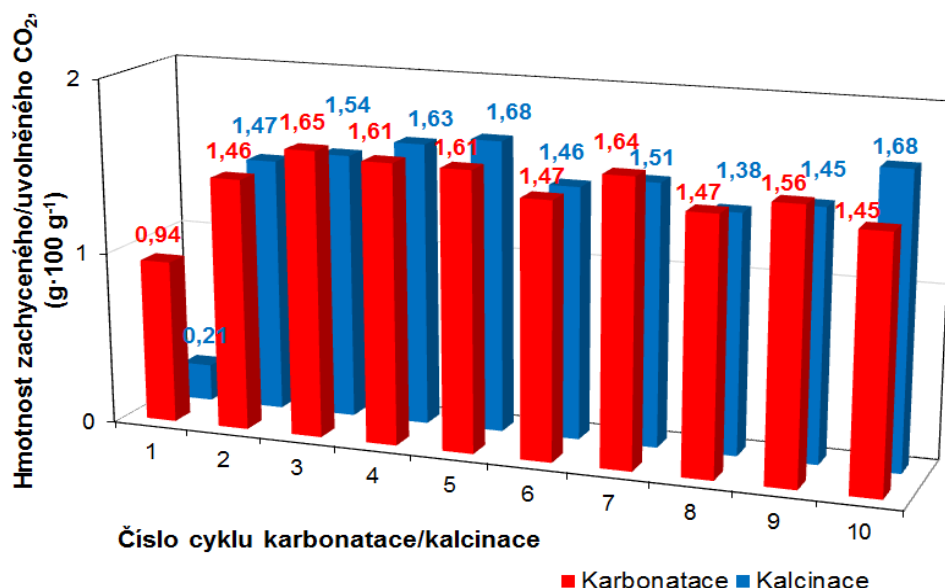


Obrázek 6: Adsorbované množství CO₂ v Quantachrome ASiQ

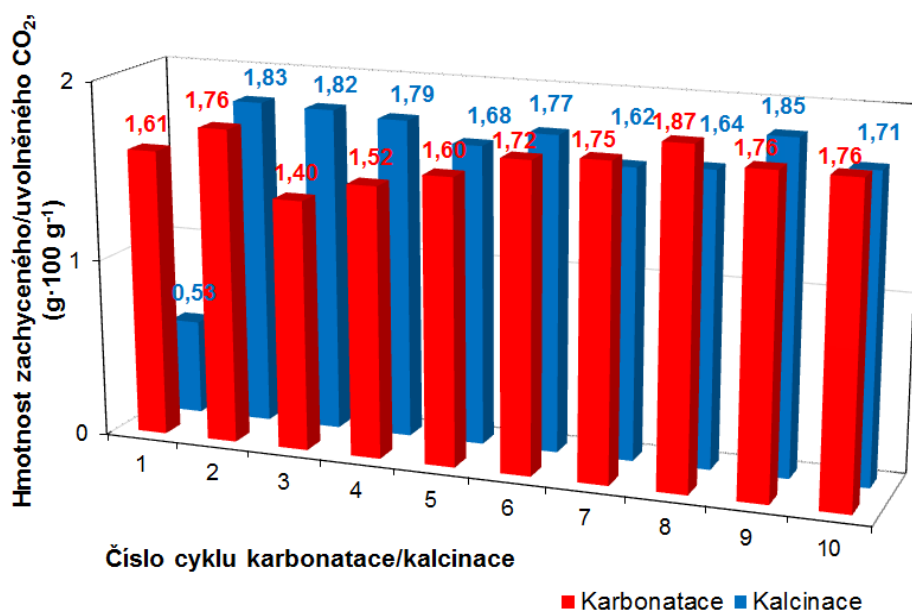
Sorpční kapacity sloučenin typu hydrotalcitu

Měření sorpčních kapacit připravených hydrotalcitů bylo provedeno jak na neimpregnovaném vzorku, tak na vzorku impregnovaném uhličitánem draselným. Na základě literárních zdrojů má dojít u impregnovaného HTLC k mnohonásobnému zvýšení sorpční kapacity^{18, 23}.

Naměřená data poskytují informace, že neimpregnovaný HTLC zachytil nejvíce oxidu uhličitého ve třetím cyklu (1,65 g·100 g⁻¹), viz obrázek 7. Obrázek 8 zobrazuje výsledky laboratorně připraveného impregnovaného sorbentu. Impregnovaný HTLC měl nejvyšší záchyt CO₂ v osmém cyklu, a to 1,87 g·100 g⁻¹. Kolísání hodnot v jednotlivých cyklech je ovlivněno tím, že u hydrotalcitů dochází k sorpci dvěma způsoby: chemisorpcí a fyzisorpcí²⁴. Pokud dojde ke změně minimálně jedné z fyzikálních podmínek (tlak, teplota, průtok), má to dopad na fyzikální sorpci, která na těchto podmínkách závisí, a tím i na sorbované množství CO₂. Při testování bylo pozorováno, že při odstavení CO₂ dochází k okamžité desorpci. Tento jev je způsoben velmi rychlou změnou ve fyzikálních podmínkách, z čehož se dá usoudit, že velká část sorpce je fyzikální.



Obrázek 7: Hmotnost zachyceného CO₂ na HTLC v jednotlivých cyklech kalcinace/karbonátce.



Obrázek 8: Hmotnost zachyceného CO₂ na imp. HTLC v jednotlivých cyklech kalcinace/karbonátce.

Průměrná hodnota kapacity pro oxid uhličitý byla 1,68 g·100g⁻¹ v případě sorpce na impregnovaném hydrotalcitu. V porovnání s neimpregnovaným, kde průměrná hodnota zachyceného CO₂ byla 1,49 g·100g⁻¹, je rozdíl pouhých 0,19 g·100 g⁻¹. Porovnání obou měření HTLC s literárními zdroji např.s článku, který publikovali Yang nebo Oliveira, vede k rozdílným hodnotám^{18, 23}. Uvedené studie prezentují mírně nižší kapacity neimpregnovaného HTLC než byly naměřeny námi. Naopak pro impregnované hydrotalcitové sloučeniny je v literatuře prezentována podstatně vyšší sorpční kapacita, než byla stanovena testováním našich laboratorně připravených materiálů^{18, 23}.

Závěry

Testování stability a kapacity při cyklicky opakovaných měření laboratorně připravených sorbentů odvozených od hydrotalcitu bylo provedeno v 10 cyklech. Byla uskutečněna dvě měření pro neimpregnovaný a uhlíčanem draselným impregnovaný sorbent typu hydrotalcitu. Průměrná sorpční kapacita neimpregnovaného HTLC byla 1,49 g·100g⁻¹ a u impregnovaného dosahovala 1,68 g·100g⁻¹. V porovnání s literárními zdroji impregnovaný HTLC zachytil více CO₂ než námi připraveným HTLC. Naopak u námi připraveného neimpregnovaného hydrotalcitu byly naměřeny vyšší hodnoty záchytu CO₂ než uvádí literatura. Ačkoli hodnoty záchytu oxidu uhličitého nejsou vysoké, mají tyto materiály především výhodu v tom, že u nich v porovnání s běžněji používanými vápenci nedochází k sintraci ani jiným nežádoucím jevům způsobujícím blokování pórů, a tím nedochází ke snižování jejich specifického povrchu, respektive sorpční kapacity napříč cykly. Při multicyklickém měření kalcinace/karbonatace tudíž nepodléhají degradaci.

Literatura

1. EPA. <http://www3.epa.gov/climatechange/science/indicators/index.html> (staženo 7. 12. 2015)
2. Global Warming Potential 2014. United Nations Framework Convention on Climate Change. http://unfccc.int/ghg_data/items/3825.php (staženo 15. 12. 2015).
3. Viola F. M.; Paiva S. L. D.; Savi M. A. Analysis of the global warming dynamics from temperature time series. *Ecol. Modell.* 221, 1964 (2010).
4. Bolaji B. O.; Huan Z. Ozone depletion and global warming: Case for the use of natural refrigerant –a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18, 49 (2013).
5. Ramanathan, V.; Feng, Y. Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. *Atmos. Environ.* 43, 37 (2009).
6. *Adoption of the Paris Agreement Draft decision -/21* Paris Climate Change Conference; Ed.; 2015.
7. United Nations Framework Convention on Climate Change. http://unfccc.int/paris_agreement/items/9485.php (staženo 7. 10. 2016).
8. Thangavelu, S. R.; Khambadkone, A. M.; Karimi, I. A. Long-term optimal energy mix planning towards high energy security and low GHG emission. *Applied Energy* 154, 959 (2015).
9. Wennerstern R.; Sun Q.; Li H. The future potential for Carbon Capture and Storage in climate change mitigation: an overview from perspectives of technology economy and risk. *Journal of Cleaner Production* 103, 724 (2015).
10. Gomes J. F. P. G. *Carbon Dioxide Capture and Sequestration*; Nova publisher: New York 2013.
11. Yong, Z.; Mata, V.; Rodrigues, A. Adsorption of Carbon Dioxide onto Hydrotalcite-like Compounds (HTLcs) at High Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 204 (2001).
12. Carbon Capture and Storage Association. <http://www.ccsassociation.org/> (staženo 30. 12. 2015).
13. Li B.; Duan Y.; Luebke D.; Morreale B. Advances in CO₂ capture technology: A patent review. *Applied Energy* 102, 1439 (2013).
14. Figueroa J. D.; Fouth T.; Plasynski S.; Mcllvried H.; Srivastava R. D. Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 2, 9 (2008).
15. Ben-Mansour, R.; Habib, M. A.; Bamidele, O. E.; Basha, M.; et al. Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review. *Applied Energy* 161, 225 (2016).
16. Berstad, D.; et al. NGCC post-combustion CO₂ capture with Ca/carbonate looping: Efficiency dependency on sorbent properties, capture unit performance and process configuration. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 24, 43 (2014).
17. Bhatta, L. K. G.; et al. Progress in hydrotalcite like compounds and metal-based oxides for CO₂ capture: a review. *Journal of Cleaner Production* 103, 171 (2015).
18. Yang, J.; Kim, J. Hydrotalcites for adsorption of CO₂ at high temperature. *Korean J. Chem. Eng.* 23 (1), 77 (2006)

19. Miguel, C. V.; Trujillano, R.; Rives, V.; Vicente, M. A.; Ferreira, A. F. P.; Rodrigues, A. E.; Mendes, A.; Madeira, L. M. High temperature CO₂ sorption with gallium-substituted and promoted hydrotalcites. *Separation and Purification Technology* 127, 202 (2014).
20. Aschenbrenner, O.; McGuire, P.; Alsamaq, S.; Wang, J.; Supasitmongkol, S.; Al-Duri, B.; Styring, P.; Wood, J. Adsorption of carbon dioxide on hydrotalcite-like compounds of different compositions. *Chemical engineering research and design* 89, 1711 (2011).
21. Dvinin, E.; Stephenson, H.; Krutka, H.; Lindsay, M. Improved Hydrotalcite-type Compounds for Post-Combustion CO₂ Abatement. *Energy Procedia* 37, 1658 (2013).
22. Yong, Z.; Rodrigues, A. E. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. *Energy Conversion and Management* 43, 1865 (2002).
23. Oliveira, E. L. G.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. CO₂ sorption on hydrotalcite and alkali-modified (K and Cs) hydrotalcites at high temperatures. *Separation and Purification Technology* 62, 137 (2008).
24. Hutson, N.D. & Attwood, B.C. Adsorption (2008) 14: 781. doi:10.1007/s10450-007-9085-6.
25. Coulter. <http://www.cyto.purdue.edu/cdroms/cyto2/6/coulter/ss000100.htm> (staženo 5. 10. 2016).
26. Centrální laboratoře VŠCHT Praha; <http://clab.vscht.cz/rtg/vybaveni>; (staženo 5. 10. 2016).
27. Autosorb iQ. Quantachrome Instruments. <http://www.quantachrome.com/instruments.html> (staženo 26. 10. 2016).
28. Bhuiyan, M. M. R.; Lin, S. D. XRD Analysis of Hydrotalcite Catalysts Prepared by Coprecipitation. http://www.nsrrc.org.tw/NsrrcWebSystem/UPLOADS%5CCHINESE%5CPUBLISH_YEARLY%5C2008~2009/appen2-pdf/appen2-47.pdf (staženo 1. 5. 2016).

CO₂ capture on hydrotalcite-like compounds at high temperatures

Barbora MIKLOVÁ, Marek STAF, Veronika VRBOVÁ, Lenka JÍLKOVÁ

University of Chemistry and Technology, Prague, Faculty of Environmental Technology, Czech Republic

e-mail: miklovab@vscht.cz

Summary

The continuously increasing concentration of carbon dioxide in the atmosphere is a significant global problem. One of the possible methods is CO₂ capture and storage. This work focuses on the possibility of applying sorbents, derived from hydrotalcite (HTLC), in a technology of post-combustion separation of the discussed gas. Two sorbents were synthesised and tested. One sorbent was non-impregnated HTLC but the second one was impregnated by potassium carbonate. The impregnation was made to increase the basicity of sorbent, which should lead to improved sorption capacity for CO₂ capture.

A laboratory apparatus, which was inspired by the carbonate loop, was used for experimental CO₂ capture. However, the measurement was performed in a fixed bed reactor instead of fluidised bed systems, preferably suggested for industrial usage. During the measurement, structural changes and the long-term stability of multicycle testing of calcination/carbonation were tested.

Keywords: carbon dioxide, high-temperature sorption, hydrotalcite-like compounds, impregnation

Vliv termické desorpce na mobilitu kovů v zeminách

Andrea SÝKOROVÁ, Karolína KEPRTOVÁ

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí,
Technická 5, 166 28 Praha 6

e-mail: sykorovn@vscht.cz

Souhrn

Cílem této práce je srovnání mobility těžkých kovů v zemině před a po termické desorpci. Ohřev materiálu probíhal v mikrovlnné peci za teplot 200 °C a 380 °C. Ke sledování mobility těžkých kovů byla zvolena sekvenční extrakční analýza podle protokolu BCR. Po analýze získaných roztoků na atomovém emisním spektrometru, lze říci, že během ohřevu dochází pouze k minimálním změnám v mobilitě vybraných kovů, přičemž nejvýraznější změny jsou pozorovány u Cu, kdy při teplotě 380 °C dochází k nárůstu mobility kovu v životním prostředí.

Klíčová slova: termická desorpce, zemina, těžké kovy, sekvenční extrakční analýza, mikrovlnný ohřev

Úvod

Termická desorpce je moderní sanační technologie, která se využívá zejména pro odstraňování perzistentních organických polutantů (POP's). Jedná se o fyzikálně-chemický proces, kdy působením zvýšené teploty dochází k uvolnění navázaných kontaminantů z tuhého materiálu. Termická desorpce se podle teploty ohřevu dělí na nízkoteplotní s teplotou ohřevu do 320 °C a vysokoteplotní, kdy může teplota dosahovat až 600 °C. V současné době se z hlediska energetické náročnosti upřednostňuje nízkoteplotní ohřev materiálu, přičemž účinnost termické desorpce i v tomto režimu dosahuje až 99 %. Přes mnohá využití termické desorpce v praxi nejsou stále známy všechny mechanismy, které během procesu uplatňují. Jednou z otázek je i změna mobility těžkých kovů přítomných v zemině, ať už přirozeně nebo vlivem lidské činnosti. Zvýšením teploty v zemině může docházet ke změnám, které mohou způsobovat snadnější přechod kovů z pevné fáze do kapalné, což se následně projeví zvýšenou mobilitou kovů v prostředí¹⁻³.

Jednou z metod pro sledování mobility kovů v životním prostředí je sekvenční extrakční analýza (SEA), která dělí jednotlivé kovy do frakcí podle typu vazby kovu na zeminu. Principem SEA je postupné působení loučících činidel se vzrůstající extrakční silou. V literatuře je popsáno několik různých protokolů pro SEA od 2krokových až po 6krokové extrakce s využitím rozdílných činidel. Většina postupů vychází z 5krokové metodiky popsané roku 1979 Tessierem a kol.⁴, který dělí jednotlivé kroky na výměnou frakci, frakci navázanou na uhlíčitany, frakci navázanou na hydroxidy a oxidy Fe a Mn, frakci navázanou na organickou složku a residuální frakci. Z hlediska přehlednosti a možnosti srovnání jednotlivých protokolů se mezi nejčastěji používané metody nyní řadí postup, který byl vyvinut v rámci programu Standards, Measurement and Testing Program, dříve Community Bureau of Reference (BCR)⁵⁻⁷.

Metodika BCR rozděluje extrakci do tří kroků, z důvodu bilance se často přidává jako čtvrtý krok mineralizace. Oproti postupu popsaným Tessierem BCR slučuje první dvě frakce dohromady. Jednou z výhod zavedení této metody je i snížení readsorpce kovů v průběhu extrakce⁸. V jednotlivých krocích se získávají frakce kovů za použití následujících činidel:

- I. Výměnná frakce a frakce navázaná na uhlíčitany
 - frakce volně adsorbovaná na půdní komplex, vázána relativně slabými elektrostatickými interakcemi nebo vyluhující se v mírně kyselém prostředí
 - nejčastěji se využívá 0,11M CH₃COOH
- II. Frakce vázaná na oxidy a hydroxidy Fe/Mn
 - frakce uvolňující se v kyselých redukčních podmínkách
 - vhodné činidlo je např. roztok NH₂OH·HCl, pH bývá v rozmezí 1 až 2,5

III. Frakce vázaná na organickou hmotu a sulfidy

- frakce vznikající po úplném rozkladu organické hmoty
- příkladem používaného oxidačního činidla je H_2O_2 v kombinaci s CH_3COONH_4 ; za těchto podmínek dochází i k rozpouštění sulfidové frakce

IV. Residuální frakce

- nepatří již do metodiky BCR
- zbytkové množství kovů, které jsou navázány v silikátovém reziduu; k rozkladu se používá směs silných minerálních kyselin
- slouží k celkové bilanci extrakce, často se využívá HF, kdy dochází k úplnému rozkladu zeminy, nebo směs HCl a HNO_3 , kdy se do roztoku nedostává část kovů navázaná na silikáty^{2, 6, 7, 9}

První frakce se považuje pro živé organismy za velmi dobře dostupnou, i malá změna pH prostředí může způsobit uvolnění kationtu kovu do prostředí. Jako nejméně mobilní je brána IV. frakce, kdy k uvolnění kovu do okolí dochází pouze procesem zvětrávání¹⁰.

Experimentální část

K experimentu byla použita antropogenní navážka Holýšov a k monitorování mobility byly vybrány následující těžké kovy – chrom, měď, olovo a zinek. Analýza vybraných prvků probíhala na atomovém emisním spektrometru Agilent 4200 MP-AES.

SEA probíhala ve 3 paralelních měřeních a navážka zeminy byla pro lepší reprodukovatelnost zvýšena na 4 g. Ve výsledcích je uváděna průměrná hodnota z provedených měření. Postup sekvenční extrakce je blíže popsán v tabulce 1. Mezi každým krokem následovalo odstředění, filtrace a proplach vzorku zeminy destilovanou vodou. Celkové množství kovů v zemině se stanovilo mineralizací 1,5 g zeminy v 15 ml roztoku kyselin HCl a HNO_3 (lučavka královská), postup mineralizace probíhal za stejných podmínek jako 4. krok sekvenční extrakce.

Ve výsledcích jsou porovnávány vzorky zeminy před a po termické desorpci, přičemž k ohřevu materiálu byla použita mikrovlnná pec MicroSYNTH MA143 a byly zvoleny dvě teploty desorpce – 200 °C a 380 °C, kdy po dosažení požadované teploty je izoterma udržována po dobu 10 min. Při teplotě 380 °C již dochází k rozkladu organické složky, což může zapříčinit změny v rozložení kovů mezi jednotlivými frakcemi.

Tabulka 1: Postup SEA

Krok	Rozpouštědlo; postup extrakce	Cílová frakce
1.	40 ml 0,11M CH_3COOH ; 20 h třepačka (5,5 ot./min)	výměnná frakce a frakce navázaná na uhličitany
2.	40 ml 0,5M $NH_2OH \cdot HCl$, pH 2 (HNO_3); 20 h třepačka (5,5 ot./min)	frakce vázaná na oxidy a hydroxidy Fe/Mn
3.	10 ml 8,8M H_2O_2 ; 1 h odstát, 1 h při 85 °C vodní lázeň, odpaření roztoku na 3 ml, opětovné zahřívání ve vodní lázni a odpaření 50 ml 1M CH_3COONH_4 , pH 2 (HNO_3); 20 h třepačka (5,5 ot./min)	frakce vázaná na organickou hmotu a sulfidy
4.	40 ml HCl+ HNO_3 (3:1); 20 h odstát + 0,5 h povařit	residuální frakce bez silikátů

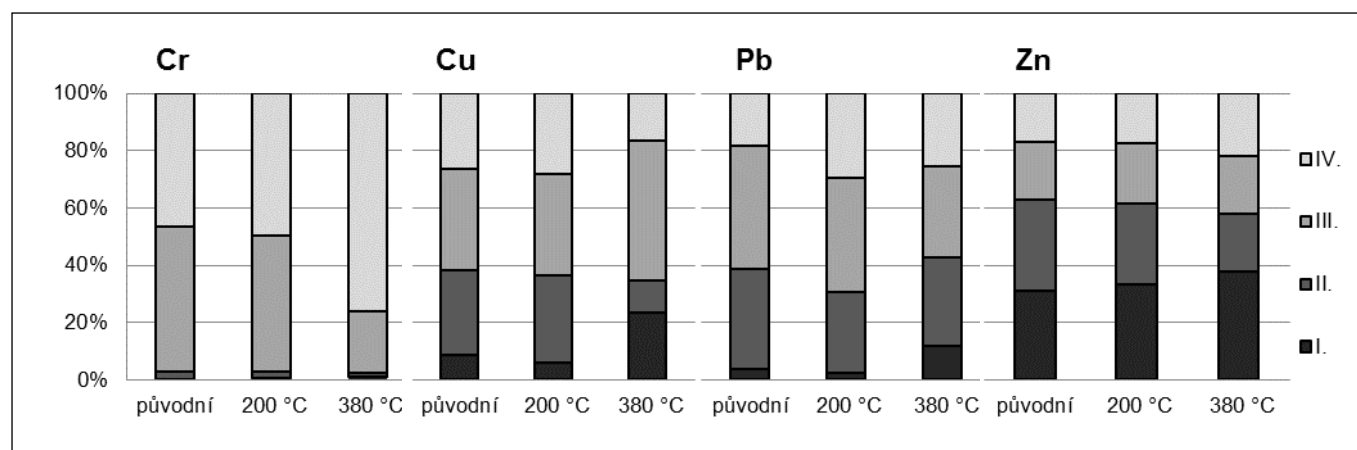
Výsledky a diskuse

Předmětem této práce je sledování mobility vybraných těžkých kovů v zemině během termické desorpce. V tabulce 2 je zobrazena hmotnostní bilance sledovaných kovů. Pro každý kov je uvedena hodnota v mg na kg sušiny po mineralizaci a poté součet jednotlivých frakcí (I. – IV.) sekvenční extrakce za dané teploty. Jednotlivé účinnosti extrakce se pohybují v rozmezí 76 - 116 %. Nejlepších bilancí bylo dosaženo pro Cr a Cu. Nižší účinnost extrakce u Pb a Zn může být způsobena nedostatečnou selektivitou použitých rozpouštědel. Při využití AES pro analýzu Pb také docházelo k interferencím s dalšími kovy přítomnými ve výluhu. Tento problém byl řešen změnou použité vlnové délky, což mohlo mít za následek nižší hodnoty účinnosti hmotnostní bilance.

Tabulka 2: Hmotnostní bilance a účinnost SEA

mineralizace [mg·kg ⁻¹]	Cr		Cu		Pb		Zn	
	500		1500		1300		11440	
	součet frakcí [mg·kg ⁻¹]	účinnost [%]	součet frakcí [mg·kg ⁻¹]	účinnost [%]	součet frakcí [mg·kg ⁻¹]	účinnost [%]	součet frakcí [mg·kg ⁻¹]	účinnost [%]
původní	580	116	1570	105	990	76	9340	82
200 °C	510	102	1540	103	950	73	10020	88
380 °C	530	106	1730	115	1280	98	9240	81

Na obrázku 1 je znázorněno rozložení kovů do jednotlivých frakcí. Kovy navázané v I. frakci jsou považovány za velmi dobře mobilní v životním prostředí, II. a III. frakce jsou pokládány za stále dostupné a IV. frakce se do prostředí za běžných podmínek nevyluhuje.

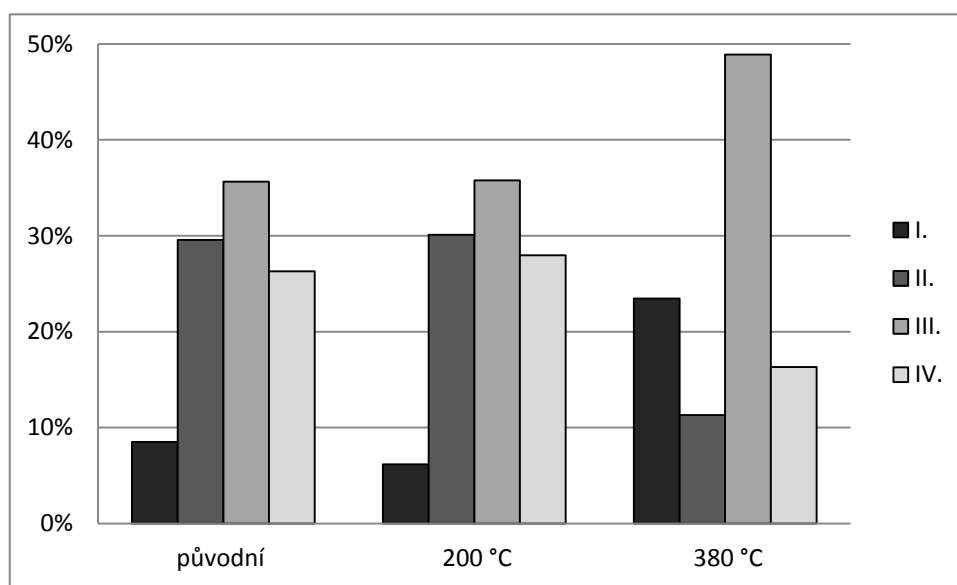


Obrázek 1: Obsahy jednotlivých frakcí u vybraných kovů

(I. frakce kovů volně adsorbovaných na půdní komplex nebo vázaných relativně slabými elektrostatickými interakcemi; II. frakce kovů vyluhujících se v kyselých redukčních podmínkách (kovy navázané na hydroxidy Fe/Mn); III. frakce kovů uvolňujících se po úplném rozkladu organické hmoty; IV. zbytkové množství kovů, které jsou navázané v silikátovém reziduu)

Z vybraných kovů je nejméně mobilní v životním prostředí chrom, který je v residuální frakci obsažen ze 47 - 76 %. S rostoucí teplotou ohřevu dochází k nárůstu podílu residuální frakce a zároveň dochází ke snížení podílu III. frakce navázané na organickou složku. Součet I. a II. frakce se pohybuje do 3 % celkového obsahu kovu v zemině. Ze získaných dat lze říci, že uvolnění kovu do prostředí je minimální a s rostoucí teplotou ohřevu pravděpodobnost šíření kovu v prostředí klesá.

Rozložení jednotlivých frakcí u mědi se při ohřevu na 200 °C téměř nemění, změna nastává až při teplotě ohřevu 380 °C, kdy dochází k nárůstu I. frakce na úkor frakce II., čímž se Cu stává v životním prostředí mobilnější a může docházet k jejímu snadnějšímu vymývání do okolí. Detailnější přehled o chování jednotlivých frakcí během ohřevu je ukázán na Obrázku 3. Nárůst III. frakce může být způsoben i readsorpcí Cu během procesu sekvenční extrakce.



Obrázek 3: Rozdělení Cu do jednotlivých frakcí za sledovaných teplot

Olovo vykazuje u I. a II. frakce podobný trend jako Cu. Při teplotě 380 °C lze pozorovat mírný nárůst I. frakce, ale oproti Cu se podíl frakce kovu vázaného na organickou složku s rostoucí teplotou snižuje. Z vybraných kovů má v prostředí největší mobilitu zinek, nejvíce zastoupené jsou frakce I. a II. Největších změn s teplotou dochází u frakce II., která s teplotou klesá. Zároveň dochází k nárůstu podílu frakce kovů volně adsorbovaných na půdní komplex, což způsobuje lepší vyluhovatelnost kovu do okolí a při 380 °C nárůstu frakce residuální, kdy se naopak kov stává méně mobilním na úkor II. frakce.

Závěr

Cílem práce je zhodnocení vlivu teploty na mobilitu kovů v zeminách. Počáteční schopnost vybraných kovů uvolňovat se do okolního prostředí je různá, přičemž největší podíl I. a II. frakce, které se považují za dobře dostupné, má zinek. Z výsledků SEA před termickou desorpcí a po desorpci lze říci, že s rostoucí teplotou nedochází k výrazné změně mobility v životním prostředí. U Cu, Pb a Zn lze pozorovat mírný nárůst I. frakce, která se v prostředí vyznačuje největší mobilitou. Chrom se zvyšující se teplotou ohřevu mobilitu ztrácí.

Seznam symbolů

BCR	Community Bureau of Reference; metodika sekvenční extrakce
POP'S	Perzistentní organické polutanty
SEA	Sekvenční extrakční analýza

Poděkování

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

Literatura

1. Agency, U. S. E. P., A Citizen's Guide to Thermal Desorption. www.epa.gov/superfund/sites 2012, (Accessed 12.4.2016).
2. Gleyzes, C.; Tellier, S.; Astruc, M., Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2002, 21, (6–7), 451 – 467.
3. Matějů, V., Kompendium sanačních technologií. 2006, 280.
4. Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 1979, 51, (7), 844 – 851.
5. Bacon, J. R.; Davidson, C. M., Is there a future for sequential chemical extraction? *The Analyst* 2008, 133, (1), 25 – 46.
6. Jelínek, E.; Juláková, E., Moderní analytické metody v geologii. <https://old.vscht.cz/anl/paci/PAC/prezentace/Moderni%20analyticke%20metody%20v%20geologii.pdf> 2008, (Accessed 24.4.2016).
7. Obrador, A.; Rico, M. I.; Alvarez, J. M.; Novillo, J., Influence of thermal treatment on sequential extraction and leaching behaviour of trace metals in a contaminated sewage sludge. *Bioresource Technology* 2001, 76, (3), 259 – 264.
8. Filgueiras, A. V.; Lavilla, I.; Bendicho, C., Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring* 2002, 4, (6), 823 – 857.
9. Nemati, K.; Bakar, N. K. A.; Abas, M. R., Investigation of heavy metals mobility in shrimp aquaculture sludge—Comparison of two sequential extraction procedures. *Microchemical Journal* 2009, 91, (2), 227 – 231.
10. John, D. A.; Leventhal, J. S., Bioavailability of metals. <https://pubs.usgs.gov/of/1995/ofr-95-0831/CHAP2.pdf> 1995, 17.

Influence of thermal desorption on mobility of heavy metals in soils

Andrea SÝKOROVÁ, Karolína KEPRTOVÁ

University of Chemistry and Technology, Prague, Faculty of Environmental Technology,
Czech Republic
e-mail: sykorovna@vscht.cz

Abstract

This study is focused on the comparison of mobility of heavy metals in soil during thermal desorption. Thermal treatment has been carried out using a microwave device operating at 200 °C a 380 °C. Heavy metals were analysed by atomic emission spectrometry and were monitored by sequential extraction procedure (BCR). The changes of their mobility were insignificant. The most important changes were observed in Cu at temperature 380 °C, when the mobility increased.

Keywords: Thermal desorption, soil, heavy metals, sequential extraction procedure, microwave heating

Elektrochemická charakterizace oxidické vrstvy na slitině zirkonia E110G pre-exponované za podmínek VVER

Lukáš TŮMA, Michal NOVÁK, Aneta KRAUSOVÁ, Jan MACÁK

Ústav energetiky, VŠCHT v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

e-mail: tumal@vscht.cz

Abstrakt

Vzorky slitiny zirkonia E110G exponované v prostředí VVER (330 °C, 16 MPa, bez radiace) po dobu 84, 819 a 1448 dní byly charakterizovány pomocí impedanční spektroskopie. Ex-situ měření probíhalo v elektrolytu 0,5 M K₂SO₄ po dobu 590 hodin a opakovaným měřením byla sledována změna impedance v čase. Interpretací impedančního spektra byl oxid na všech třech vzorcích posouzen jako převážně homogenní bez elektrochemicky výrazných heterogenit. Tloušťka oxidu byla odhadnuta Jonscherovou metodou a v dobré shodě s tloušťkou zjištěnou metodou hmotnostního přírůstku během preexpozice.

Klíčová slova: zirkonium, impedance, koroze, elektrochemie

Úvod

Slitiny zirkonia jsou využívány jako povlakový materiál palivových článků jaderných elektráren a slouží jako první bariera proti úniku radioaktivního materiálu. Vzhledem k extrémním podmínkám, kterým jsou v aktivní zóně reaktoru vystaveny, jsou na tyto materiály kladeny velmi vysoké požadavky. Hlavní předností čistého zirkonia pro jadernou energetiku je nízký účinný průřez pro zachyt tepelných neutronů a dobrá korozní odolnost. Významnou nevýhodou je vysoká afinita k vodíku, vznik hydridů vedoucí ke zhoršení mechanických vlastností a také rapidní vývin vodíku rozkladem vodní páry za vysokých teplot. Vznik výbušné směsi tak představuje hlavní riziko při haváriích typu LOCA (Loss Of Coolant Accident). Dobrá korozní odolnost zirkonia je dána vysokou reaktivitou zirkonia s kyslíkem a rychlým vznikem oxidu ZrO₂, který výrazně zpomaluje difuzi kyslíku k rozhraní kovu. V případě čistého zirkonia je však oxidace nerovnoměrná a s rostoucí tloušťkou oxidu dochází k nárůstu vnitřního pnutí, které vede k popraskání a odlupování oxidu.

Z těchto důvodů byly od počátku využívání zirkonia v 50. letech vyvíjeny slitiny s cílem potlačit negativní vlastnosti čistého zirkonia. Slitiny lze rozdělit do tří skupin. Zircaloy, vyvíjené prvotně ve Spojených státech, využívá jako hlavní leguru cín. Později bylo přidáno i železo, což vedlo k dalšímu zvýšení korozní odolnosti i k redukci absorpce vodíku. Poslední varianta Zircaloy-4 obsahuje 1,5 % Sn, 0,22 % Fe a 0,1 % Cr. Druhou skupinou jsou slitiny na bázi Zr-Nb vyvinuté v bývalém Sovětském svazu. Šlo o slitiny E110, E125, kde niob (1 %, resp. 2,5 %) zvyšuje korozní odolnost a snižuje množství vodíku difundujícího do slitiny. Poslední skupinu tvoří multikomponentní slitiny, příkladem je slitina E635 (1 % Nb, 1,2 % Sn, 0,4 % Fe) vytvořená na základě sovětského výzkumu. Má přednosti bimetalických Zr-Nb a Zircaloy a zároveň nemá některé jejich nevýhody. Její pozdější modifikací je slitina ZIRLO, vytvořená jako náhrada za Zircaloy-4 (1 % Nb, 0,7-0,9 % Sn, 0,1 % Fe). Obecně všechny uvedené legury mají pozitivní vliv na tvorbu rovnoměrné oxidické vrstvy. Výrazně se tak snižuje pnutí a tvorba trhlin^{1,2}.

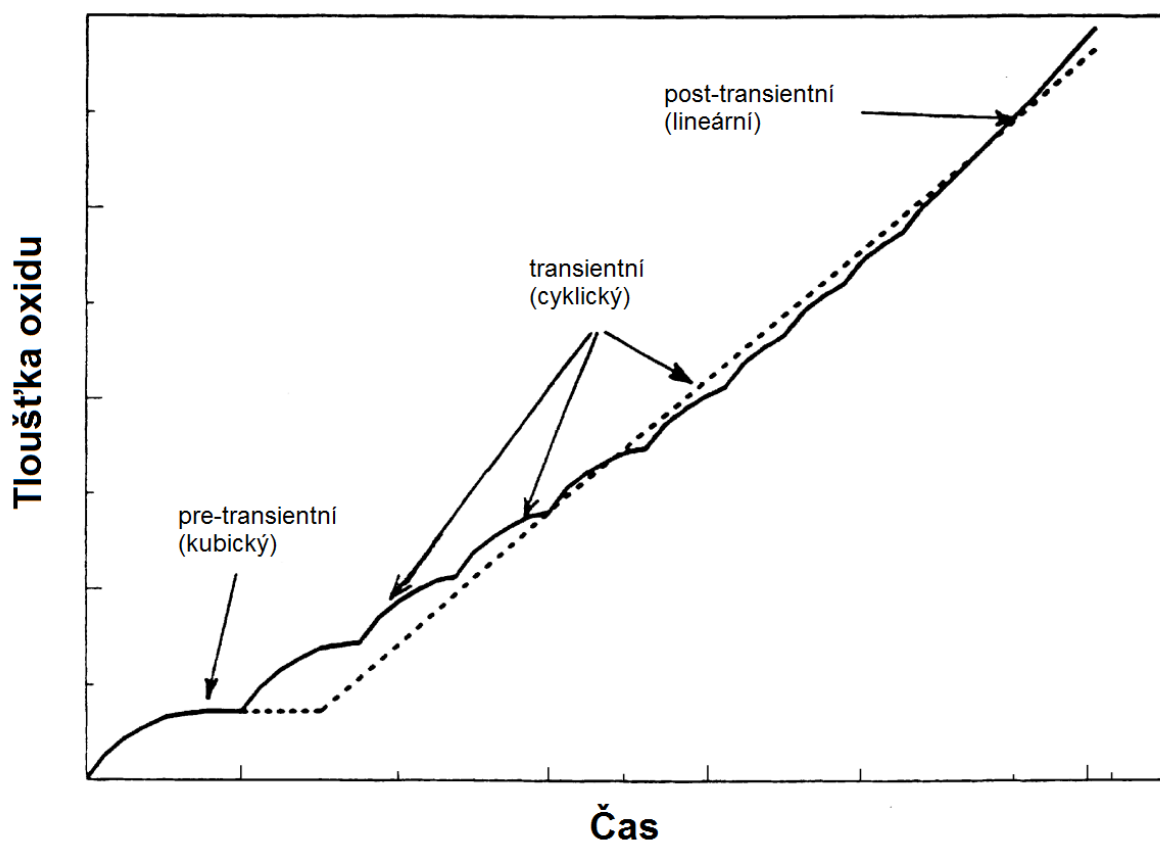
Průběh růstu oxidické vrstvy lze rozdělit do tří fází (obrázek 1). První pre-transitní fázi, kdy dochází k nárůstu vrstvy černého kompaktního oxidu. Rychlost růstu oxidu odpovídá přibližně kubickému zákonu:

$$\Delta W = \sqrt[3]{k_1 t} \quad (1)$$

kde ΔW je hmotnostní přírůstek oxidu, k_1 je rychlostní koeficient a t je čas. Druhou fází přechodovou (transientní), ta se sestává z cyklicky se opakujících kubických křivek podobných počátečnímu průběhu. V poslední fázi je pak kinetika růstu již lineární:

$$\Delta W = k_2 t + K \quad (2)$$

kdy k_2 je rychlostní konstanta pro post-transientní fázi a K hmotnostní přírůstek během transientní fáze.



Obrázek 1: Schematické znázornění průběhu koroze slitiny zirkonia zobrazující pre-transientní, transientní a post-transientní oblasti. Přerušovaná křivka představuje ranější modely uvažující pouze pre- a post-transientní oblasti³.

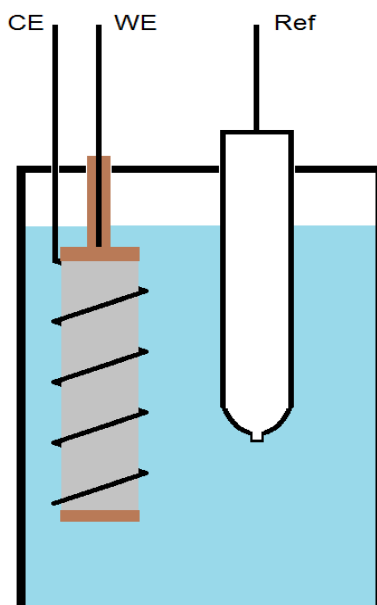
Počátek přechodové fáze souvisí s nárůstem oxidické vrstvy do kritické tloušťky (2 – 3 μm). V důsledku vnitřního pnutí v rostoucí oxidické vrstvě dojde k její transformaci a vzniku trhlin, proto dojde ke skokovému nárůstu korozní rychlosti. Míra nahromaděného pnutí se mezi jednotlivými slitinami zirkonia liší a tím pádem jsou rozdílné i tloušťky oxidu, kdy začíná transientní fáze.

V této práci je pozornost zaměřena na studium elektrochemických vlastností oxidické vrstvy vytvořené na slitině E110G exponované v prostředí VVER (330 °C, 16 MPa, bez radiace) po dobu 84, 819 a 1448 dní. Jednotlivé expoziční časy odpovídají oxidické vrstvě v pre-transientní, transientní a post-transientní fázi.

Experimentální část

Na vzorcích byl sledován vliv doby expozice v podmínkách VVER na tloušťku a přenosové parametry oxidické vrstvy pomocí ex-situ elektrochemické impedanční spektroskopie v prostředí 0,5 M K_2SO_4 . Měření probíhalo v tříelektrovém uspořádání (obrázek 2), kde pracovní elektrodou byla pre-exponovaná trubička slitiny E110G ($S = 8,1 \text{ cm}^2$). Jako pomocná elektroda sloužil platinový drátek, vinutý těsně nad povrchem pracovní elektrody a jako referenční elektroda standardní kalomelová. Frekvenční rozsah impedančních měření byl od 1 MHz až do 0,1 mHz s amplitudou střídavého napětí 10 mV. K měření byl použit potenciostat Gamry Reference 600 s ovládacím softwarem Gamry Framework verze 6.11. Vzorky byly od počátku experimentu trvale ponořeny v elektrolytu. Pracovní elektroda byla izolována neutrálním silikonem tak, aby v kontaktu s elektrolytem byl pouze její vnější plášť.

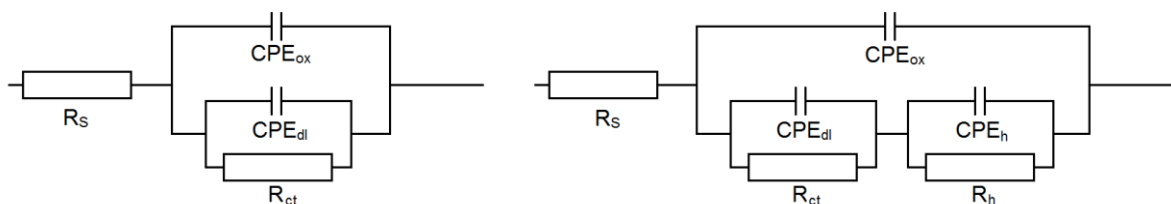
Získaná impedanční data byla interpretována metodou ekvivalentních obvodů, kdy jednotlivé fyzikálně-chemické děje soustavy jsou reprezentovány elektrickými prvky (odpor, kondenzátor)⁴. K samotnému vyhodnocení byl použit program ZSimpWin 3.21. Druhou použitou metodou byla Jonscherova analýza pro výpočet dielektrické tloušťky oxidu⁵.



Obrázek 2: Uspořádání elektrochemické cely.
CE - pomocná elektroda (platinový drátek), WE - pracovní elektroda (vzorek), Ref - referenční elektroda (kalomelová)

Výsledky a diskuze

K vyhodnocení impedančních spekter byly použity dva modely ekvivalentních obvodů. Jednodušší (čtyřprvkový) (obrázek 3a) byl aplikovaný na vzorky exponované 84 a 1448 dní. Model interpretuje impedanci oxidu jako paralelně složenou z celkové kapacity oxidu (CPE_{ox}), kapacity na rozhraní oxid/prostředí (R_{dl}) a odporu proti přenosu náboje rozhraním oxid/prostředí (R_{ct}).



Obrázek 3: Modely použitých ekvivalentních obvodů
(a) Vlevo zjednodušený model spojující možné subvrstvy do dvou prvků CPE_{dl} (kapacita elektrické dvojvrstvy) a R_{ct} (odpor proti přenosu náboje).
(b) Komplexnější model s oddělením možných heterogenit do samostatných prvků CPE_h a R_h . R_s představuje v obou případech odpor elektrolytu.

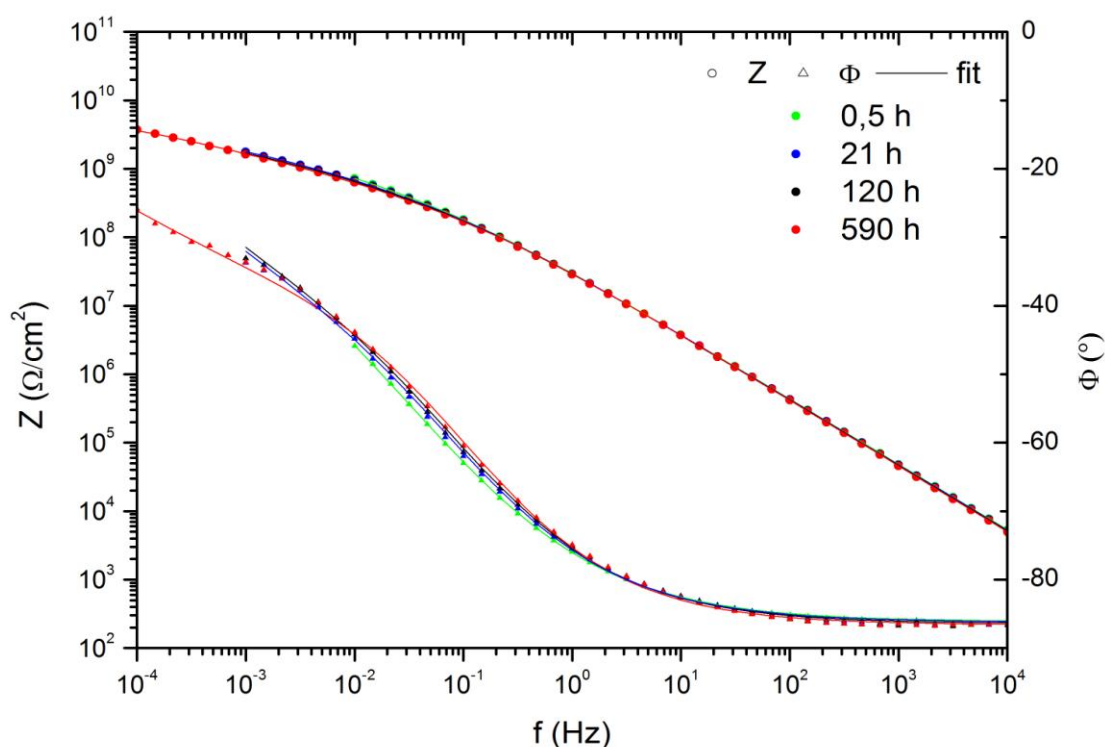
Druhý (šestiprvkový) obvod (obrázek 3b) byl použit pro vzorek exponovaný 819 dní. Obvod navíc zahrnuje kapacitu a odpor hydratované vrstvy.

V obvodech je namísto ideálního kondenzátoru použit takzvaný prvek s konstantní fází (CPE). Jde o matematický model, který zohledňuje disperzi náboje na neideálním rozhraní:

$$Z = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (3)$$

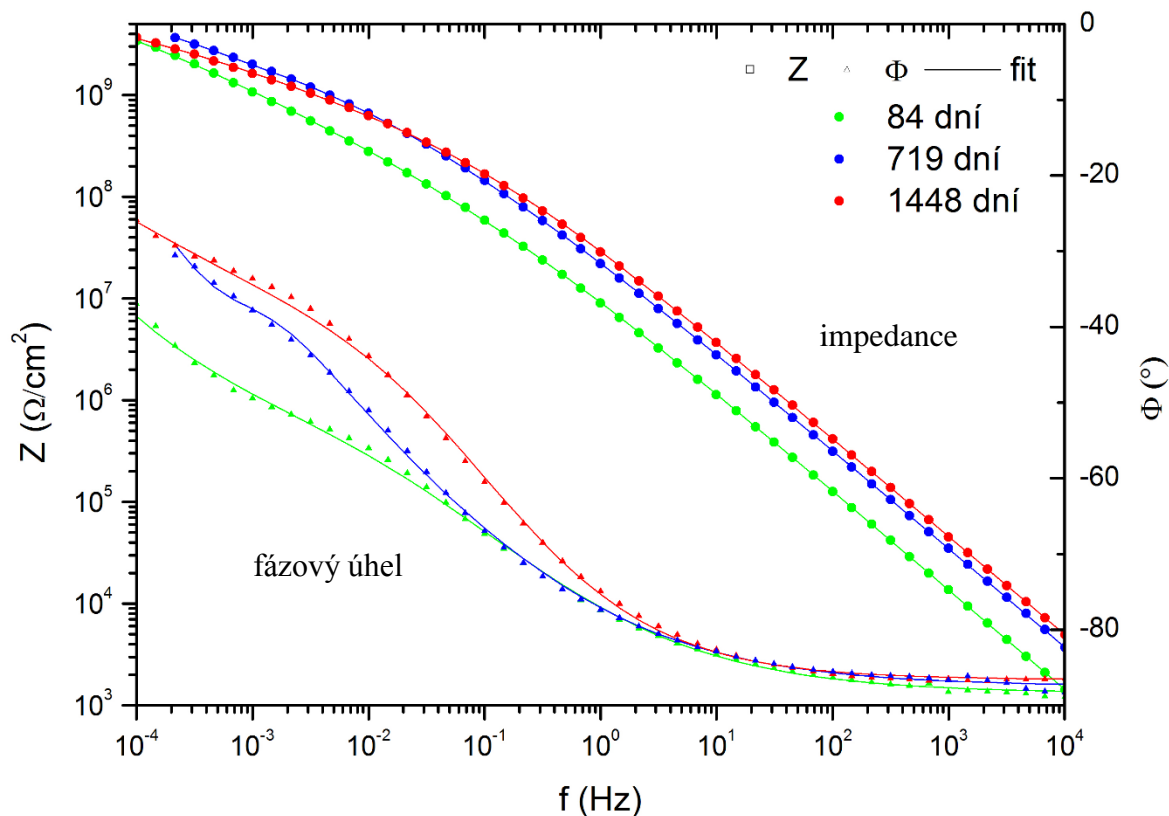
kde ω je úhlová frekvence ($\omega = 2\pi f$). Q náboj a parametr n vyjádřením míry ideality. V případě $n = 1$ je chování CPE prvku prakticky totožné s kondenzátorem. Je-li $n = 0$ jedná se o chování odporu.

Impedanční spektra jednotlivých vzorků se v průběhu experimentu měnila jen mírně (obrázek 4). Nedochovalo ke změně celkové impedance, která by naznačovala výrazný průnik elektrolytu blíže k povrchu kovu. Je však možno pozorovat mírný nárůst fázového úhlu v oblasti středních frekvencí. To může být spojeno s pozvolnou hydratací oxidu, a vznikem vrstvy s elektrochemickými vlastnostmi mírně odlišnými od fázového rozhraní oxid/prostředí.



Obrázek 4: Porovnání změn impedančních spekter vzorku exponovaného 1448 dní

Při srovnání impedančních spekter jednotlivých vzorků (obrázek 5) je krom očekávaného nárůstu celkové impedance s expozičním časem patrný i pokles impedance v nízkých frekvencích u vzorku po 1448 denní expozici, což souvisí s postupnou hydratací oxidu.



Obrázek 5: Srovnání impedančních spekter vzorků po 590h experimentu

Přítomnost hydratované vrstvy a tím pádem existence další časové konstanty je viditelná z fitu fázového úhlu v nízkých frekvencích. Pouze u vzorku exponovaného 819 dní byly rozdíly mezi jednotlivými subvrstvy dostatečně významné, aby je bylo možné pomocí fitovací metodiky reálně vyjádřit. Fyzikální hodnoty interpretací ekvivalentních obvodů jednotlivých vzorků jsou shrnuty v tabulce 1.

Je vidět postupně klesající kapacitanci oxidické vrstvy (CPE_{ox}) související s nárůstem její tloušťky a zároveň hodnotu n blíží se jedné, což svědčí o převážně kapacitním chování ZrO_2 .

Tabulka 1: Hodnoty prvků ekvivalentních obvodů $R(Q(QR))$ a $R(Q((QR)(QR)))$ pro jednotlivé vzorky po 590 hodinách experimentu. Odpor elektrolytu R_s není uveden.

Ekvivalentní prvek	Expoziční čas vzorku		
	84 d	819 d	1448 d
CPE_{ox} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	13,4	6,17	4,81
n	0,982	0,973	0,962
CPE_{dl} ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	12,5	4,67	4,09
n	0,542	0,544	0,413
R_{ct} ($G\Omega \cdot cm^2$)	13,0	3,68	10,8
CPE_h ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	-	89,4	-
n	-	0,955	-
R_h ($G\Omega \cdot cm^2$)	-	3,33	-

Jonscherova analýza

Vzhledem k vysokému odporu ZrO_2 , lze při frekvencích nad 10 Hz předpokládat převážně kapacitní chování měřeného systému. Komplexní impedanci $Z = Z' - jZ''$, kde Z' a Z'' jsou reálná a imaginární složka, je možné uvažovat jako sériové zapojení komplexní kapacity $C = C' - jC''$ a odporu R_S představující celkový odpor měřeného systému dosahujícího nejvýše jednotek Ω . Složky kapacity je pak možno vyjádřit jako:

$$C' = \frac{1}{\omega} \frac{Z'}{(Z' - R_S)^2 + Z''^2} \quad (4)$$

$$C'' = \frac{1}{\omega} \frac{Z'' - R_S}{(Z' - R_S)^2 + Z''^2} \quad (5)$$

Při frekvenci nad 10 kHz se v důsledku uspořádání soustavy (obrázek 6) začne do celkové impedance promítat i indukce pomocné elektrody a předchozí úvaha přestává platit. Hodnota R_S je pro frekvence nižší než 10 kHz řádově menší, než hodnota reálné složky impedance a můžeme ji při výpočtu zanedbat, aniž bychom výrazně ovlivnili tvar Cole-Coleho diagramu:

$$C' = \frac{1}{\omega} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2}$$
$$C'' = \frac{1}{\omega} \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2}$$

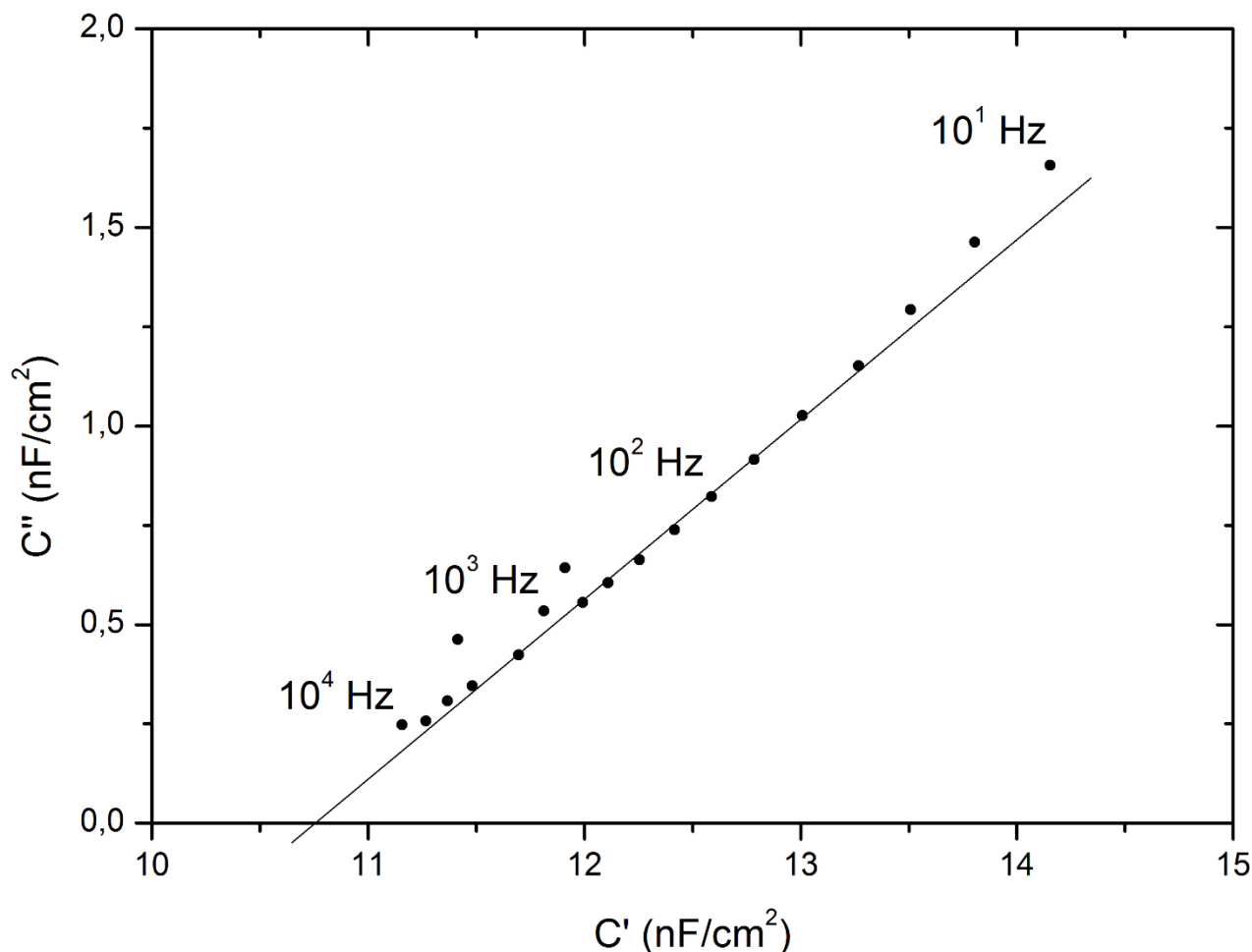
Získaný lineární úsek (obrázek 6) interpretujeme obecným zákonem navrženým Jonscherem:

$$C = C_\infty + \frac{B}{(j\omega)^{1-n}}$$

kde C je komplexní kapacita, C_∞ čistá kapacita související s tloušťkou oxidu definována jako limita reálné složky kapacity C' při nekonečné frekvenci, B konstanta související s nábojovou disperzí a n je konstanta charakteristická pro fázový úhel mezi reálnou osou a experimentální křivkou. Hodnotu C_∞ můžeme získat z Cole-Coleho diagramu lineární extrapolací až do průniku s reálnou osou. Tloušťku oxidické vrstvy vypočítáme použitím rovnice pro deskový kondenzátor ve tvaru:

$$d = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{C_\infty}$$

kde d je tloušťka oxidu, ϵ_0 permitivita vakua, ϵ_r relativní permitivita oxidu (22 pro slitinu $ZrNb1^{(6)}$). Tento postup je korektní jen za předpokladu, že oxidická vrstva je homogenní. Vypočtené tloušťky dobře korespondují s hodnotami získanými měřeními hmotnostního přírůstku při expozici. Na tomto základě lze předpokládat, že oxidická vrstva všech tří vzorků je poměrně kompaktní, či že případné heterogenity nemají po elektrochemické stránce výrazně odlišné vlastnosti od kompaktního ZrO_2



Obrázek 6: Cole-Coleho diagram pro vzorek exponovaný 1448 dní s lineární extrapolací pro kapacity při nekonečné frekvenci

Tabulka 2: Srovnání tloušťky oxidu získané z různých metod

doba expozice	Tloušťka oxidu (μm)	
	Jonscherova analýza	hmotnostní přírůstek
84 dní	1,66	1,75
819 dní	4,26	3,69
1448 dní	7,22	6,75

Závěr

Dosavadní experiment naznačuje, že oxidické vrstvy na všech třech vzorcích jsou kompaktní a po 590 hodinách v roztoku 0,5 M K_2SO_4 nedošlo k výrazné hydrataci oxidu. Z impedančních spekter, především z nízkofrekvenční části, je přítomnost hydratované vrstvy patrná, ale její elektrochemické vlastnosti jsou ještě blízké odezvě fázovému rozhraní oxid/prostředí a bylo možné je matematicky odlišit jen v případě vzorku exponovaného 819 dní.

Porovnání tloušťky oxidu vypočteného na základě Jonscherovy metody a dat získaných hmotnostním přírůstkem vzorků vykazují vzájemnou chybu do 15 %. Nepřesnost roste s dobou expozice. Na základě této shody můžeme soudit, že i oxid po nejdelším čase 1448 dní je stále kompaktní, neboť výrazné heterogenity by způsobily řádové odchylky.

Pokračováním experimentu bude měření vzorků po 900 hodinách v elektrolytu a dále vzorků s jinými expozičními parametry.

Poděkování

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

Literatura

1. ŘÍHA, J. *Studium fázových transformací Zr-slitin při vysokých teplotách metodami RTG difrakce: Disertační práce*. Západočeská univerzita v Plzni, 2012.
2. NORTHWOOD, D. O. The development and applications of zirconium alloys. *materials & design*, 1985, vol. 6, no. 2, p. 58–70.
3. Hillner, E.; Franklin, D. G.; Smee, J. D. Long-term corrosion of Zircaloy before and after irradiation. *J. Nucl. Mater.* 2000, 278, 335.
4. BOJINOV, M., CAI, W. Kinetic parameters of the oxidation of zirconium alloys in simulated WWER water – Effect of KOH content. *J. Nucl. Mater.*, 2008, vol. 378, no. 1, p. 45–54.
5. VERMOYAL, J. J., FRICHET, A., DESSEMOND, L., HAMMOU, A. AC impedance study of corrosion films formed on zirconium based alloys. *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 45, p. 1039–1048.
6. KRAUSOVÁ, A., MACÁK, J., SAJDL, P., NOVOTNÝ, R., RENČIUKOVÁ, V., VRTÍLKOVÁ, V. In-situ electrochemical study of Zr1nb alloy corrosion in high temperature Li⁺ containing water. *J. Nucl. Mater.*, 2015, vol. 467, p. 302–310.

Electrochemical characterization of oxide layer on zirconium alloy E110G exposed to WWER environment

Lukáš TŮMA, Michal NOVÁK, Aneta KRAUSOVÁ, Jan MACÁK

Department of Power Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague, Czech Republic

e-mail: tumal@vscht.cz

Abstract

Zirconium alloy E110G exposed to WWER primary coolant environment (330 °C, 16 MPa, without radiation) for 84, 819 and 1448 days was characterized by electrochemical impedance spectroscopy. Ex-situ measurements were conducted for 590 hours in a water solution of 0,5 M K₂SO₄ and the time dependence of impedance was observed. The impedance spectra showed that the oxide layer is homogenous and without significant heterogeneities on all samples. Jonscher analysis was used to determinate the oxide thickness and the results were in a very good agreement with values given by weight gains measurements.

Key words: zirconium, impedance, corrosion, electrochemistry

Porovnání ekotoxicity lehkého cyklového oleje, motorové nafty a bionafty

Veronika VÁCHOVÁ

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav technologie ropy a alternativních paliv, 166 28 Praha 6, Technická 5

e-mail: vachovav@vscht.cz

Souhrn

Ropa a ropné frakce jsou velice složité směsi a vzhledem k tomu je těžké určit jejich toxicitu na základě složení. Z toho důvodu se často při určování toxicity využívají celé ropné frakce v chronických ekotoxikologických testech. Obecně se dá říci, že tyto látky mohou na živé organismy působit hned několika nežádoucími cestami: mohou je ovlivnit fyzikálními změnami (udušením, zabráněním přístupu světla), změnou parametrů místa výskytu organismu (změna pH, snížení koncentrace kyslíku, zhoršení dostupnosti potravy) a v neposlední řadě působí toxicky. Dle prozatím popisovaných testů mají největší toxický účinek aromatické frakce obsažené v ropě a ropných produktech.

Cílem práce bylo zjistit terestrickou ekotoxicitu vybraných středních ropných frakcí a bionafty. Ropné frakce jsou reprezentovány minerální motorovou naftou bez aditiv a lehkým cyklovým olejem, který se při výrobě motorové nafty používá. Lehký cyklový olej má, ve srovnání s motorovou naftou, větší obsah bicyklických aromatických uhlovodíků. Bionafta, která je složena z methylesterů vyšších mastných kyselin, byla vybrána kvůli předpokladu nejnižší toxicity vůči živým organismům.

Pro studium byly použity testy s motorovou naftou, lehkým cyklovým olejem a bionaftou, které byly prováděny na dvou organismech – roupicích (*Enchytraeus crypticus*) a chvostoskocích (*Folsomia candida*). Tyto organismy byly vybrány pro relativně snadné odchování dostatečného počtu jedinců pro experimenty a jedná se o modelové zástupce vybraných skupin organismů, kde roupice zastupují kroužkovce a chvostoskoci členovce. Výsledky prokázaly ekotoxicitu testovaných ropných frakcí a bionafty v různých koncentračních rozmezích. To by mohlo přispět ke zhodnocení vlivu jejich úniků do životního prostředí.

Klíčová slova: Ekotoxicita, motorová nafta, lehký cyklový olej, bionafta, *Enchytraeus crypticus*, *Folsomia candida*

Úvod

Ropa a ropné frakce mohou být náhodně nebo záměrně uvolňovány do životního prostředí, což vede k závažným ekologickým problémům. Ropa a její produkty jsou komplexní směsi složené z velkého množství různých látek, především nasycených uhlovodíků, aromatických sloučenin, pryskyřic a asfaltenu.^{1,2} Ke znečištění půdy ropou a jejími produkty může dojít při těžbě ropy, zpracování, přepravě a úniku těchto látek do odpadních vod, stejně jako při nedokonalém spalování ropných produktů.³

Pro člověka je vysoce důležité porozumět interakcím chemických látek a životního prostředí. Toto pochopení vede k lepší ochraně životního prostředí a má i hospodářský význam. Nástrojem ekotoxikologické práce jsou biotesty s živými organismy.⁴ Jedná se o testy, kde jsou živé organismy vystaveny různým koncentracím škodlivých látek nebo různým fyzikálním podmínkám ve srovnání s kontrolní skupinou. Kontrolní skupina obsahuje ty samé organismy, které jsou podrobeny stejnému zacházení s výjimkou expozice zkoušenou látkou nebo fyzikálním stavem⁵

Díky komplexnosti ropy a ropných frakcí je velice složité určit jejich toxicitu na základě jejich složení. Velmi často se tedy přistupuje k testům toxicity neseparovaných ropných frakcí na živých organismech.⁵ Navíc tyto látky mohou na organismy negativně působit hned několika cestami, mohou je ovlivnit fyzikálními změnami (udušením, zabráněním přístupu světla), změnou parametrů místa výskytu

organismu (změna pH, snížení koncentrace kyslíku, zhoršení dostupnosti potravy) a v neposlední řadě působí toxicky. Největší toxický účinek je připisován aromatickým frakcím obsaženým v ropě a ropných produktech.⁶ Nicméně veliké riziko ropných uhlovodíků spočívá v tom, že se mohou biokoncentrovat a bioakumulovat v živých organismech a tím vyvolávat toxické účinky až za nějaký čas i u jiných organismů.⁷

Testy ekotoxicity se dělí na akutní a chronické. Akutní, čili krátkodobé testy jsou orientovány na jedno životní stádium organismu a hodnotí se v nich letální účinek. Dlouhodobé – chronické testy dokáží postihnout více vývojových stádií nebo generací organismu a hodnotí se v nich spolu s letalitou i další parametry, hlavně reprodukční schopnost.^{4,5} Testy ekotoxicity se dělí i dle prostředí, ve kterém se provádí: ve vodném prostředí se jedná o akvatické testy a v půdě o terestrické testy. Pro terestrické testy ekotoxicity se například používají žížaly (*Eisenia fetida*), roupice (*Enchytraeus albidus*, *Enchytraeus crypticus*), chvostokoci (*Folsomia candida*) a jednoděložné a dvouděložné rostliny (např. salát, ječmen).^{4,7}

Experimentální část

Experimenty s cílem zjistit terestrickou ekotoxicitu středních ropných frakcí a bionafty byly provedeny na chvostokocích (*Folsomia candida*) dle normy ISO 11267 a na roupicích (*Enchytraeus crypticus*) dle normy ISO 16387. Pro oba druhy organismů byla testována chronická toxicita zvolených látek. Test spočíval v uvedení 10 juvenilních organismů (chvostokoci) anebo 10 dospělců u roupic do substrátu, který byl připraven z umělé půdy s přidáním kontaminantu (kromě kontrol). Testy probíhaly 4 týdny. V tabulce 1 je uvedeno složení a vlastnosti použité umělé půdy. Pro dosažení požadovaného pH byl do půdy přidán CaCO₃, a to v množství 1 hm. %. Zvolené kontaminanty byly do půdy pro testy vpravovány v testovaném množství smísením s 10 g jemného písku a následně byla půda dovlhčena na požadovanou vodní kapacitu půdy (WHC) pro daný organismus. Pro vyhodnocení získaných dat z experimentů byly použity programy: Graph Pad InStat verze 3 s využitím Dunnetova testu pro získání hodnot NOEC (nejvyšší koncentrace kontaminantu v testu, u které nebyl použitím jednorozměrné analýzy rozptylu zaznamenán statisticky významný nárůst projevů účinků na populaci organismů ve srovnání s kontrolou) a LOEC (nejnižší koncentrace kontaminantu, u které již byl pozorován statisticky významný projev účinku na populaci organismů ve srovnání s kontrolou). Graph Pad Prism pro získání hodnot EC50 (statisticky vypočtená hodnota efektivní koncentrace toxikantu, při které byla zaznamenána odpověď u 50 % testovacích organismů).

Tabulka 1: Složení a vlastnosti umělé půdy

Písek	70 hm. %
Rašelina	10 hm. %
Jíl	20 hm. %
pH	6,5
Vlhkost	50 hm. % WHC

Zvolenými kontaminanty pro testy byly minerální motorová nafta bez aditiv (MN), lehký cyklový olej (LCO) a bionafta (BIO). Pro chemickou a chemicko-fyzikální charakterizaci těchto látek byly použity metody uvedené níže.

Stanovení obsahu dusíku bylo provedeno chemiluminiscenčně dle normy ASTM D4629, stanovení obsahu síry bylo provedeno pomocí fluorescence dle normy ASTM D5453. Obě stanovení byla provedena na přístroji Mitsubishi TOX – 100. Skupinové složení MN a LCO bylo stanoveno pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie podle ČSN EN12 916. Ke stanovení obsahu vody byl použit coulometr WTK firmy Diram, s. r. o., který pracuje na principu Karl Fischerovy titrace. Měření hustoty bylo provedeno na přístroji DMA 4000 firmy Anton Paar. Stanovení kinematické viskozity bylo provedeno na viskozimetru SVM 3000 firmy Anton Paar dle ASTM D7042. Hodnota cetanového čísla závisí na složení nafty podobně jako hodnota cetanového indexu (CI), který se počítá ze známé hustoty paliva a z teplot, při kterých se predestiluje 10 %, 50 % a 90 obj. % vzorku při destilační zkoušce dle

ISO 3405. Při výpočtu cetanového indexu byla použita data ze simulované destilace, která byla přepočtena na destilační křivku dle ISO 3405. Přepočet byl proveden podle ASTM D2887. V neposlední řadě byla provedena simulovaná destilace (SIMDIST), která je založena na principu plynové chromatografie využívající nepolární chromatografickou kolonu s chemicky zakotvenou stacionární fází typu dimethylsiloxanového polymeru. Grafy vystihující závislost bodu varu na předdestilovaném množství vzorku (destilační křivky) byly získány na přístroji TRACE GC podle normy ASTM D2887.

Výsledky a diskuse

Cílem práce bylo zjistit terestrickou ekotoxicitu vybraných středních ropných frakcí a bionafty. Ropné frakce jsou reprezentovány minerální motorovou naftou bez aditiv a lehkým cyklovým olejem, který se při výrobě motorové nafty používá. Lehký cyklový olej má, ve srovnání s motorovou naftou, větší obsah bicyklických aromatických uhlovodíků. Bionafta, která je složena z methylesterů vyšších mastných kyselin, byla vybrána kvůli předpokladu nejnižší toxicity vůči živým organismům.⁸

V tabulce 2 jsou uvedeny chemické a fyzikálně-chemické vlastnosti zvolených kontaminantů. Z tabulky je patrné, že LCO má na rozdíl od obou dalších kontaminantů vysokou hustotu, nízký cetanový index a vysoký obsah síry, dusíku a polycyklických aromátů, kterými jsou zde myšleny aromatické uhlovodíky s dvěma a více benzenovými kruhy. Těmto aromatickým uhlovodíkům je přičítána vysoká toxicita vůči živým organismům. Celkový obsah aromatických uhlovodíků byl 26 hm. % u motorové nafty a přibližně 85 hm. % u LCO. Bionafta se skládá z methylesterů vyšších mastných kyselin, má nulový obsah polycyklických aromatických uhlovodíků. Na druhou stranu má vysokou viskozitu.

Tabulka 2: Porovnání vlastností kontaminantů

Vlastnost	LCO	MN	BIO
Hustota při 15 °C (kg/m ³)	965	833	883
Kinematická viskozita při 40 °C (mm ² /s)	2,5	2,7	4,6
Cetanový index	17	50	59
Obsah vody (mg/kg)	192	46	299
Obsah síry (mg/kg)	5500	9	4
Obsah dusíku (mg/kg)	663	19	8
Obsah polycyklických aromátů ^a (hm. %)	63	4	-
Obsah monocyklických aromátů (hm. %)	22	22	-

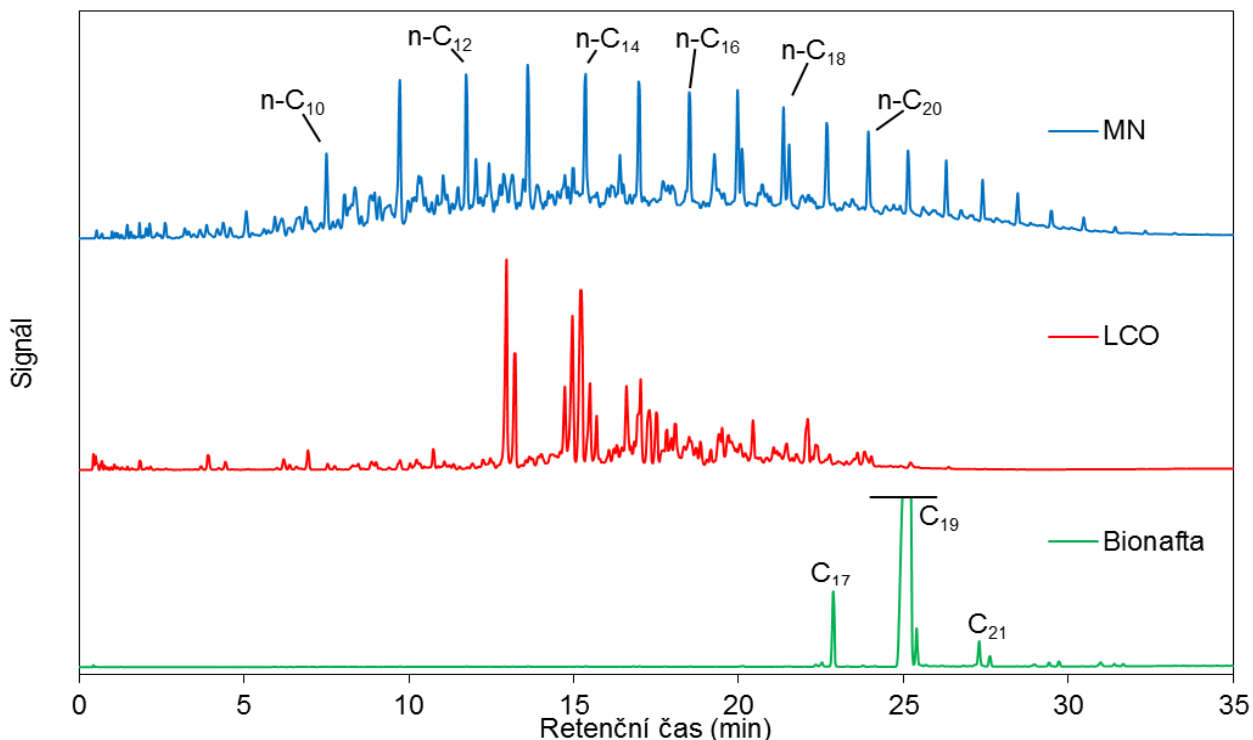
^a Celkový obsah aromátů snížený o obsah monocyklických aromátů

V tabulce 3 je uvedeno složení použité bionafty v podobě zastoupení jednotlivých metylesterů mastných kyselin. Kde například C16:0 znamená, že daný ester vznikl z kyseliny s 16 uhlíkovými atomy s nulovým množstvím dvojných vazeb (kyselina palmitová). V tabulce 3 jsou vynechány obsahy esterů C14:0, C24:0 a C24:1, kterých bylo v dané bionaftě do 0,2 hm. %.

Tabulka 3: Složení bionafty

Estery	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1
Obsah (hm. %)	5,5	0,3	2,0	60,2	20,1	8,7	0,6	1,4	0,4	0,3

Na obrázku 1 jsou uvedeny chromatogramy získané simulovanou destilací testovaných kontaminantů. Z chromatogramu je patrné, že motorová nafta je tvořena z velké části n-alkany, které jsou rozeznatelné od C₁₀ do C₂₆. U lehkého cyklového oleje je jasně viditelné, že má užší destilační rozmezí, je tvořen hlavně alkylnaftaleny a nemá ve svém složení téměř žádné n-alkany. Z tabulky 3 a z chromatogramu použité bionafty je patrné, že je tvořena převážně metylestery odvozenými od karboxylových kyselin s 18 uhlíkovými atomy. Z důvodu lepší prezentace je pro dominantní pík s retenčním časem 25 minut zobrazena pouze jeho spodní část.



Obrázek 1: Chromatogramy vybraných kontaminantů.

V tabulce 4 jsou uvedeny průměrné počty přeživších jedinců při provedených testech. V tabulce 5 jsou uvedeny hodnoty NOEC, LOEC a LC₅₀. Na obrázcích 2 – 6 jsou graficky znázorněny toxické účinky daných kontaminantů na vybrané organismy. Toxikanty byly testovány v koncentracích 0,1 – 10,0 hm. %. Z tabulek 4 a 5 je patrné, že toxicita lehkého cyklového oleje byla nejvyšší a koncentrace pro tuto látku nebyly vhodně zvoleny. Z provedených testů s LCO nelze vyjádřit hodnoty NOEC a LOEC pro oba organismy a hodnotu LC₅₀ pro roupice, protože koncentrace LCO byly příliš vysoké a žádné organismy nepřežily. Proto není ani uveden graf inhibice roupic vlivem lehkého cyklového oleje. Z tabulek i grafů je patrné, že roupice byly náchylnější k působení všech toxikantů oproti chvostokokům. Dále je možno zkonstatovat, že ačkoli je bionafta ze zvolených kontaminantů nejméně toxická, stále má značný toxický účinek na vybrané organismy. Tento toxický účinek byl pravděpodobně vyvolán spíše její vysokou viskozitou a dalšími fyzikálně-chemickými vlastnostmi, než složením, čímž mohlo dojít k udušení organismů a obecně ke změně fyzikálních vlastností a parametrů půdy neslučitelných s přežitím organismů.

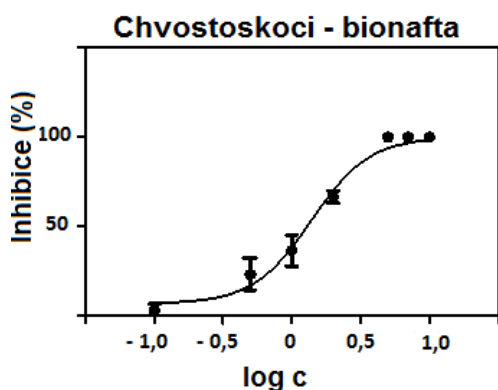
Tabulka 4: Průměrný počet přeživších organismů v závislosti na koncentraci použitého kontaminantu

Koncentrace (hm. %)	MN		BIO		LCO	
	Chvost.	Roupice	Chvost.	Roupice	Chvost.	Roupice
0,1	9	10	10	9	4	0
0,5	6	4	8	6	0	0
1	3	1	6	4	0	0
2	0	0	3	1	0	0
Kontrola	9	10	10	9	9	9

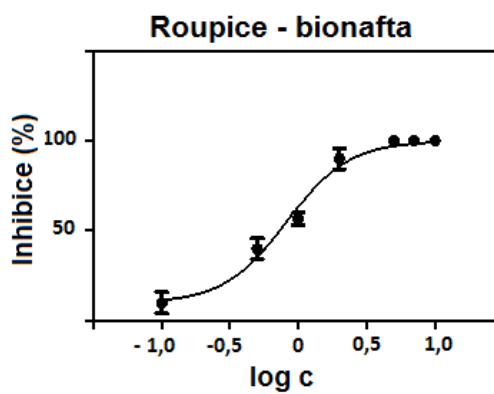
V tabulce 4 nejsou uvedeny průměrné počty přeživších organismů při koncentracích 5 – 10 hm. %, jelikož všechny kontaminanty byly v těchto koncentracích natolik toxické, že nepřežili žádní dospělci.

Tabulka 5: Hodnoty NOEC, LOEC a LC₅₀ toxikantů

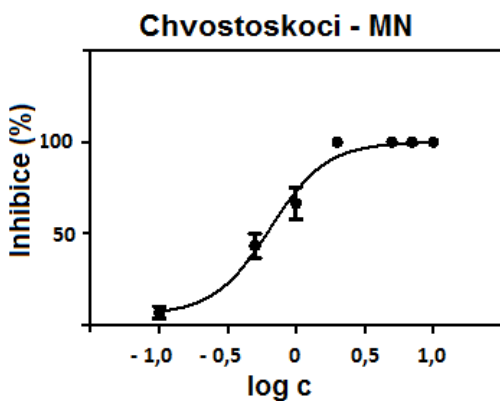
Toxikant	Organismus	NOEC (hm. %)	LOEC (hm. %)	LC ₅₀ (hm. %)
Bionafta	Chvostokoci	0,5	1,0	1,4
	Roupice	0,1	0,5	0,8
Motorová nafta	Chvostokoci	0,1	0,5	0,6
	Roupice	0,1	0,5	0,4
LCO	Chvostokoci	<0,1	-	0,1
	Roupice	<0,1	-	-



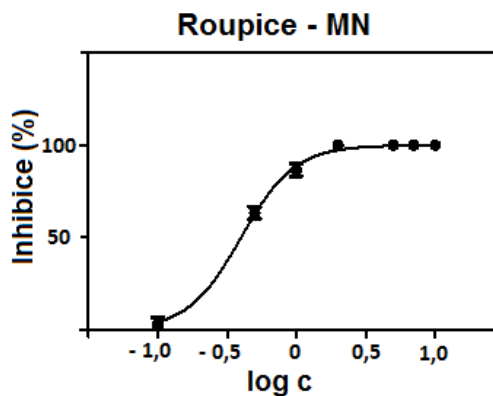
Obrázek 2: Závislost inhibice přežívání chvostokoků na koncentraci bionafty



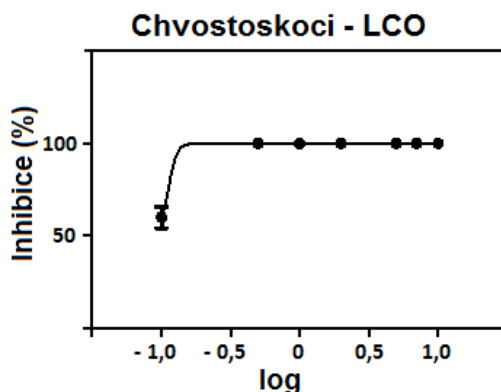
Obrázek 3: Závislost inhibice přežívání roupic na koncentraci bionafty



Obrázek 4: Závislost inhibice přežívání chvostokoků na koncentraci motorové nafty



Obrázek 5: Závislost inhibice přežívání roupic na koncentraci motorové nafty



Obrázek 6: Závislost inhibice přežívání chvostoskoků na koncentraci LCO

Závěry

Tato práce byla zaměřena na porovnání ekotoxicity motorové nafty, lehkého cyklového oleje a bionafty na chvostoskoky (*Folsomia candida*) a roupice (*Enchytraeus crypticus*). Z výsledků je patrné, že náchylnější vůči toxikantům byly roupice. Nejvíce toxickým kontaminantem byl lehký cyklový olej, pro který byly zvolené koncentrace ještě příliš vysoké a další výzkum by mohl být zaměřen na zjištění LC_{50} při použití nižších koncentrací tohoto kontaminantu. Nejméně toxickou byla bionafta, u které byly LC_{50} u chvostoskoků 1,4 hm. % a u roupic 0,8 hm. %. Její toxicita může být způsobena jejími fyzikálně-chemickými vlastnostmi, jako je například její vysoká viskozita. Toxicita motorové nafty se pohybovala mezi oběma výše zmíněnými kontaminanty.

Poděkování

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

Literatura

1. Okoh A. I.: Biodegradation alternative in the cleanup of petroleum hydrocarbon pollutants. *Biotechnol. Mol. Biol. Rev.* 2, 38, (2006).
2. Ahmad R., Kookana R. S., Megharaj M., Alston A. M.: Aging reduces the bioavailability of even a weakly sorbed pesticide (carbaryl) in soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 9, 23, (2004).
3. Hamamura N., Fukui M., Ward D. M., Inskeep W. P.: Assessing soil microbial populations responding to crude-oil amendment at different temperatures using phylogenetic, functional gene (*alkB*) and physiological analyses. *Environ. Sci. Technol.* 42(20), 7580, (2008), ISSN 0013-936x.
4. Kočí V., Mocová K.: *Ekotoxikologie pro chemiky*, str. 199, Vydavatelství VŠCHT, první vydání, Praha, 2009, ISBN 978-80-7080-699-9.
5. Malins D. C.: *Effects of petroleum on arctic and subarctic marine environments and organisms*, str. 2 – 15, Elsevier, druhé vydání, 2013, ISBN 9781483259574.
6. Hoffman D. J., Barnett A., Rattner G., Burton A., Cairns J.: *Handbook of Ecotoxicology*, str. 349 – 350, Hoboken: CRC Press, druhé vydání, 2002, ISBN 142003250x.
7. Hentati O., Lachhab R., Ayadi M., Ksibi M.: Toxicity assessment for petroleum-contaminated soil using terrestrial invertebrates and plant bioassays, *Environ. Monit. Assess.* 185(4), 2989, (2013), ISSN 0167-6369.
8. Khan N., Warith M. A., Luk G.: A comparison of acute toxicity of biodiesel, biodiesel blends, and diesel on Aquatic organisms, *J. Air Waste Manage. Assoc.* 57(3), 286, 2007, ISSN 1096-2247

Comparison of the ecotoxicity of the light cycle oil, diesel oil and biodiesel

Veronika Váchová

University of Chemistry and Technology, Prague, Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels, Czech Republic

e-mail: vachovav@vscht.cz

Summary

Crude oil and oil products are very complex mixtures of compounds and thus it is difficult to evaluate their toxicity based on their composition. Therefore, ecotoxicological tests are usually implemented on living organisms using whole petroleum fractions. These substances may have several negative effects on the organisms: they can affect the physical changes (suffocation, preventing access of light), they can change the parameters of the place where organisms live (change of pH, reduction of oxygen concentration, and deterioration of the availability of food) and they are toxic. Aromatic fractions, included in petroleum and oil products, have the greatest toxic effect. Moreover, the greatest risk of petroleum hydrocarbons is their ability to concentrate and accumulate in organisms. The aim of this work was to determine terrestrial ecotoxicity of selected middle petroleum distillates and biodiesel. Petroleum distillates are represented by mineral diesel without additives and by light cycle oil, which is used in diesel production. Light cycle oil contains more bicyclic aromatic hydrocarbons than diesel. Biodiesel contains fatty acids methyl esters and was chosen due to assumption of the lowest toxicity on living organisms. This paper is focused on toxicity tests of compounds mentioned above on two organisms - enchytraeids (*Enchytraeus crypticus*) and springtails (*Folsomia candida*). The advantage of these organisms is their easy breeding. Results showed that petroleum distillates and biodiesel are toxic in different concentration ranges for these organisms. Achieved results might be helpful with evaluating the impact of their spills or accidents.

Keywords: Ecotoxicity, diesel, light cycle oil, biodiesel, *Enchytraeus crypticus*, *Folsomia candida*

Biooxidační filtry na skládkách odpadu

Klára VONDRÁKOVÁ, Marek ŠÍR

Ústav chemie ochrany prostředí, Fakulta technologie ochrany prostředí,

VŠCHT v Praze, Technická 5, 166 29 Praha 6 – Dejvice

e-mail: Klara.vondrakova@vscht.cz

Souhrn

Odstraňování methanu na skládkách je legislativně stanoveno i na období následné péče, kdy na skládku již není navážen odpad. Technologických postupů existuje několik, tento příspěvek se věnuje jedné z nich: biooxidačním filtrům. V úvodu článku je popsána jejich konstrukce, princip a stručně podmínky pro instalaci. Následuje experimentální část, která měla za hlavní cíl prověření účinnosti biooxidačních filtrů při odbourání methanu. Jako náplň byla zvolena dřevní štěpka s malým podílem kompostu. Experiment probíhal jednak laboratorně na filtrační koloně a jednak na biooxidačním filtru na skládce komunálních odpadů. Při laboratorním měření byl krátkodobě vřán methan do kolony. Výsledná účinnost odbourání methanu dosáhla 90 %. Při měření na skládce byla účinnost 100 %, což je výsledek prokazující vhodnost použití biooxidačního filtru na skládce.

Klíčová slova: skládka, následná péče o skládky, biooxidační filtr, biofiltr, filtrační kolona

Úvod

Lze použít přirovnání: když se na skládku přestane navážet odpad, odchází do pomyslného důchodu. Již není výdělečně činná, hospodaří ze svých finančních úspor a kontroly jsou povinné v pravidelných intervalech. Toto období se nazývá následná péče. V každém státě jsou stanovena různá legislativní pravidla. Česká republika je dle Skládkové směrnice 1999/31/EC povinna dodržovat období následné péče v době třiceti let. Během této doby jsou kontrolovány výluhy, skládkový plyn a sedání skládky.

Předkládaný článek se zabývá právě skládkovým plynem a jeho možností odbourání v době následné péče, kdy na skládku se již neukládá odpad. Skládkový plyn (landfill gas, LFG) je stále produkován, i když jeho množství i kvalita klesají. Majoritní složky skládkového plynu jsou stejné jako v době aktivního ukládání odpadu, tedy methan činí 50 – 62 % a oxid uhličitý činí 30 – 36 %. Složením patří skládkový plyn mezi skleníkové plyny, které nadměrně ohřívají planetu. Methan tedy představuje environmentální hrozbu, neboť má potenciál globálního oteplování (GWP) 25x větší než oxid uhličitý [9]. Mezinárodní úmluvy (např. Kjótský protokol, Montrealský protokol, Rámcová úmluva OSN o změně klimatu) i národní legislativa (Skládková směrnice, Plán odpadového hospodářství ČR) nás zavazují methan antropogenního původu eliminovat a pokud možno, tak využívat pro energetické účely.

Slabá produkce methanu v době následné péče je nedostatečná pro kogenerační jednotku, a proto dochází pouze k odstranění bez využití energie. Existuje několik technologií, jak methan odstranit. Prvním, nejstarším způsobem je spalování na fléře. Ovšem otevřená pochodeň představuje rizika, např. produkci emisí NO_x. Proto se dnes používají fléry jako nouzová krátkodobá řešení. Mezi další technologické možnosti patří bioreaktorová skládka a in-situ aerace skládky (nízko tlaková, vysoko tlaková, venting). Tyto technologie jsou charakteristické celkovým přístupem ke skládce, kdy je biodegradace skládky podpořena recirkulací výluhů a dalšími postupy, například drcením odpadu, zhutněním, úpravou pH nebo aerací s aktivním nebo pasivním jímáním plynů. Poslední skupinu představují biooxidační metody. Jde o pasivní systémy, které nepotřebují žádnou dodanou energii. Mezi ně patří biooxidační filtry (biofilters), biowindows, biocovers a biotraps [7, 11].

Biooxidační filtry (biofiltry neboli biologicky aktivní jednotky)

Konstrukčně se biooxidační filtry skládají ze dvou vrstev, kdy horní je tvořena biologickým materiálem, např. hoblinami z jehličnatého dřeva (borovice, smrk), drcené brikety z dřevěného uhlí, lesní dřevní štěpka nebo mulčovaný dřevní odpad smíšený se zeminou nebo kompostem. Tato vrstva zajišťuje onu důležitou oxidaci methanu. Dolní vrstva je vyplněna koksem a slouží k zajištění plynotěsnosti drenáže.

Místo umístění biofiltru na skládce je důležité. Methan má nižší hustotu než vzduch, a proto by biofiltr měl být umístěn na nejvyšším místě skládky. Pokud se instalují 2 a více biofiltrů na jedno skládkové těleso, měly by být ve stejné výšce.

Princip biooxidačního filtru spočívá v oxidaci methanu na oxid uhličitý pomocí methanotrofních bakterií, které jsou v biooxidačním filtru přítomny v horní vrstvě biooxidačního filtru. Jejich životní podmínky jsou poměrně široké a není problém jim na skládce tuhého komunálního odpadu (TKO) vyhovět. Vlhkost v biofiltru se má pohybovat v rozmezí 30 – 100 %, pH 5,5 – 8,5 a teplota 24 – 40°C [3]. Při nižší teplotě je třeba biofiltr podtápět. Samozřejmě bakterie potřebují alespoň střídavou přítomnost kyslíku. Barometrický tlak by měl být ustálený, jeho změna ovlivňuje pohyb plynů. Vzrůstající barometrický tlak zatlačí plyn zpátky, zatímco klesající posiluje úniky plynu. V dlouhodobém měřítku jsou změny 100 Pa /den. Ovšem může se za několik hodin změnit i o 3000 Pa/den [12].

Při nedostatečné vlhkosti pod 10 % se v biofiltru vytvoří exopolymerní látky (EPS, exopolymeric substances) [4]. Biofiltr přestane fungovat, neboť oxidace methanu je omezena. Zpětné vlhčení již nepomůže, neboť organický materiál je silně spojen do hrud slepených bílou hmotou, která připomíná hašené vápno. Tento jev byl na skládce v ČR pozorován pouze jedenkrát.

Methanotrofní bakterie oxidují kromě methanu i minoritní složky skládkového plynu. Bylo prokázáno, že odbourávají benzen, toluen, další uhlovodíky a jejich kyslíkaté deriváty, organické látky nesoucí síru, dusík či halogeny [10].

Biooxidační filtry se kontrolují odbornou firmou 2 – 4x ročně. Jednou za 3 – 4 roky by měla být svrchní organická část filtru vyměněna. Dále nevyžadují náročnou údržbu, jedná se o vizuální zhlédnutí biofiltrů. Pokud je biofiltr dobře naprojektován a pravidelně je měněna svrchní část, dosahuje vysoké účinnosti 95 – 100 %. Vzhledem k použitému materiálu a konstrukci jde finančně nenáročnou a o bezpečnou technologii bez vedlejších účinků [6, 8, 13].

První biofiltr v České republice byl instalován v roce 1988. Dnes je zřízeno okolo 20 biooxidačních filtrů, např. Stráž nad Nežárkou, Louka u Litvínova, Kladruby, Prunéřov, Nelahozeves, Chotěboř, Němčičky, České Hamry. V zahraničí jsou biofiltry hojně používány, neboť trendem jsou biotechnologie, které fungují samočinně a bez emisí. Mezi země, které mají hojně biofiltry instalovány na svých skládkách, patří např. Austrálie, Německo, Rakousko, USA a Kanada. Popularita biofiltrů vzrůstá v dalších zemích, jako je Itálie, Belgie, Brazílie či Japonsko.

V České republice je zhruba 160 aktivních skládek tuhého komunálního odpadu, které budou v době následné péče methan odbourávat.

Zároveň se Česká republika zavázala ke snížení objemu biodegradabilního odpadu ukládaného na skládky, lze předpokládat, že skládek s menšími a středními výrony plynu přibude, a proto bude tato technologie na odstranění methanu ze skládkového plynu žádoucí.

Zvýšit povědomí o biooxidačních filtrech, i jejich výzkum je cílem našich experimentálních měření.

Experimentální část

Se záměrem dosáhnout komplexnosti měření byla měření prováděna jak v laboratoři na filtrační koloně, tak i přímo na skládce tuhého komunálního odpadu (TKO).

1. Laboratorní filtrační kolona

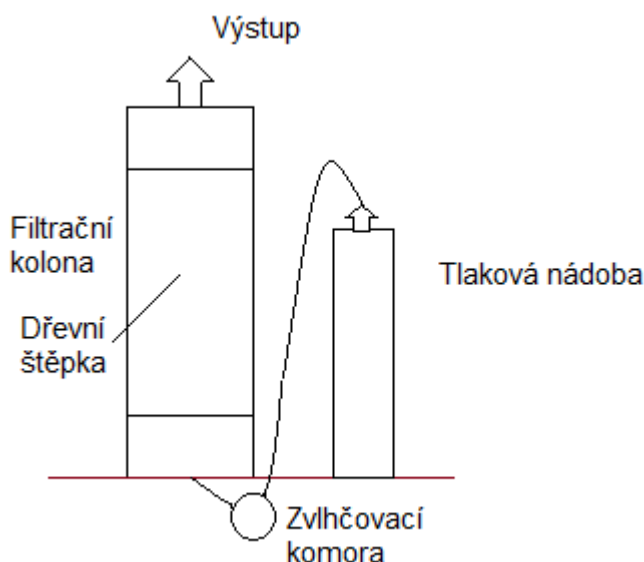
Cílem laboratorního měření bylo prověřit krátkodobou reakci filtrační kolony hned po jejím naplnění a rozjezd účinnosti v době 8 hodin. Jednalo se o „nájezd kolony“, kdy do ní začal vstupovat methan.

Vstupní koncentrace plynu byla 2,2 % CH₄ ve směsi se vzduchem. Nízká koncentrace methanu byla zvolena kvůli výbušnosti plynu.

Okolní teplota filtru byla 20°C. Teplota uvnitř kolony byla měřena v hloubce 30 cm a 50 cm. Během měření vzrostla teplota z 20 na 21°C. Vlhkost byla celou dobu ustálená na 78 %. Průtok byl zvolen malý, v průběhu měření vzrůstal od 0,103 do 0,114 l/min. Jako testovaný materiál byl zvolen mix dřevní štěpky (90 %) a kompostu (10 %).

Laboratorní kolona byla sestavena z těchto částí:

- skleněné kolony o výšce 1,0 m a objemu 0,02 m³ s výplní materiálu
- tlakové nádoby
- zvlhčovací komory
- methanometru Sewerin Multitec 540, vyrobené společností Hermann Sewerin GmbH
- průtokoměru Sensidyne, TSI model 4199, vyrobeno firmou TSI Incorporated.



Obrázek 1: Laboratorní kolona

Laboratorní kolona byla naplněna a následně byl vhnán zespodu methan. Plyn dále procházel kolonou a na výstupu se methanometrem měřily objemové koncentrace methanu, oxidu uhličitého a kyslíku.

2. Měření na skládce

Měření bylo prováděno na malé skládce TKO. Plocha uzavřené části skládky je 15 000 m² a je uloženo 85 000 tun odpadu. Na skládce je instalován jeden biooxidační filtr a 4 kontrolní šachty. Filtr je správně umístěn na nejvyšším místě skládky. Jeho rozměry jsou 470 x 400 cm a výška 70 cm. Stav filtru je dobrý, svrchní vrstva je kyprá, pružná, v udržovaném stavu a tím pádem by měla být dobře prostupná pro plyny. Funkčnost biooxidačního filtru a plnění emisního limitu je kontrolováno 2x za rok odbornou firmou.

Biooxidační filtr jako emisní zdroj má povinnost mít měřeny úniky methanu. V současné době je stanoveno, že povrchové koncentrace methanu v těsném kontaktu materiálu filtru mají být za bezvětrí

nejvýše do 0,3 % objemového [1]. Bližší požadavky ani metodika na měření biooxidačních filtrů však neexistuje.

Pro účely měření bylo zvoleno celkem 11 kontrolních bodů: na filtru, v profilu filtru v hloubce 30 cm, v kontrolních bodech skládky a jeden zcela mimo filtr.

Výsledky a diskuse

1. Laboratorní filtrační kolona

Průběh experimentu

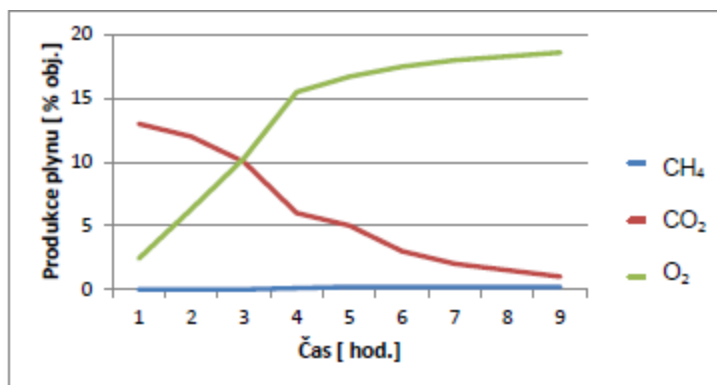
Po 15 minutách od začátku experimentu došlo k průniku methanu do výstupního proudu z kolony. Po 3 hodinách při ustáleném stavu dosahovala koncentrace methanu na výstupu počátečních 0,1 % obj., v další hodině na 0,2 % obj., kde se tato hodnota ustálila. Během průchodu kolonou došlo ke snížení z 2,2 % obj. na 0,2 % obj., neboli o 90 %.

Výsledky

Výsledky měření prokázaly, že přítomné methanotrofní bakterie jsou na testovaném materiálu schopny odbourávat methan, a to s účinností 90% během 8 hodin od začátku nájezdu kolony. Teplota v koloně byla pouze o jeden stupeň vyšší než teplota okolí.

Diskuse

Na Grafu 1 je znázorněna závislost koncentrací CH_4 , CO_2 a O_2 na výstupu z kolony v čase při nájezdu kolony. Oxidu uhličitý je zde dvojího původu. Jednak vzniká z methanu a dále rozkladem dalších organických látek dřevní štěpky. Tím je daná vysoká koncentrace CO_2 na začátku nájezdu kolony.



Graf 1: Průběh vývoje plynů na filtrační koloně

Jako následující rozšíření laboratorních experimentů by bylo vhodné testovat různé biologické substráty a jejich účinnost. Mezi vhodné by bylo měření na materiálech málo oživených methanotrofními bakteriemi (např. drcené brikety), přes středně oživené (např. hobliny) až po vzorky, u kterých se předpokládá vysoká účinnost (jako byl námi testovaný mix dřevní štěpky a kompostu). Toto bude též zájmem našeho dalšího měření na filtrační koloně.

2. Měření na skládce

Průběh experimentu

Měření probíhalo na 11 bodech: K1 – K4 byly kontrolní body na skládce, K5 – K10 byly kontrolní body na filtru. Na povrchu filtru byly zvoleny dva body. Pro hloubkový profil byly zvoleny filtru 4 body, které byly za sebou v řadě přes délku 470 cm.

Pro porovnání byl zvolen poslední bod K11, který představuje složení plynu nad skládkou ve vzdálenosti cca 3 metry od filtru.

Tabulka 1: Měření dne 22. 7. 2016, 9:00 slunečno, atmosférický tlak 94 kPa

	CH ₄ [%]	CO ₂ [%]	O ₂ [%]	H ₂ S [ppm]	Teplota [°C]
K1	49	20	0,2	0	31,5
K2	48	20	0,3	0	26,3
K3	52	19	0,1	2	27,0
K4	58	21	0,2	0	26,5
K5 – povrch filtru	0	0	20,6	0	22,2
K6 – povrch filtru	0	0	20,6	0	22,2
K7 – sonda 30 cm	0,7	1	19,9	0	27,6
K8 – sonda 30 cm	0	0	20,6	0	29,6
K9 – sonda 30 cm	0	0	20,6	0	27,3
K10 – sonda 30 cm	0,2	1	20,1	0	25,1
K11 – mimo filtr	0	0	20,6	0	22,2

Výsledky

Výsledky měření prokázaly, že přítomné methanotrofní bakterie jsou schopny odbourávat methan a to s účinností 100 %. Hodnoty naměřené nad biofiltrem byly totožné s hodnotami nad skládkovým tělesem mimo biofiltr.

Z daného experimentu se potvrdilo, že biooxidační filtr uvedených konstrukčních rozměrů dobře zneškodňuje skládkové plyny. Tedy spodní vrstva je vyplněna koksem a svrchní vrstva směsí dřevní štěpky a kompostu.

Diskuse

V kontrolních šachtách skládky se nacházel skládkový plyn s klasickým zastoupením methanu 50 – 55 % a oxidu uhličitého 40 %. Ještě v tělese filtru v hloubce 30 cm se vyskytoval methan, ale ve velmi nízké koncentraci, a to 0,3 – 1,5 %. Na povrchu filtru již žádný methan nebyl naměřen. To vypovídá o schopnosti filtru methan odbourávat. V tělese skládky se vyskytoval i sulfan, což je jeden z minoritních prvků skládkového plynu.

Neboť biooxidační filtr na skládce nebyl svrchně izolován, není do měření započítána uhlíková bilance systému. Výpočet uhlíkové bilance je zajímavým tématem jednak pro bilanci v samotném biofiltru a jednak jako uhlíková stopa biofiltru v prostředí.

Závěry

Laboratorní měření potvrdilo odstranění methanu přes materiál dřevní štěpky smíchané s kompostem. Tím pádem je tato směs vhodným organickým prostředím pro methanotrofní bakterie. Během nájezdu kolony se v 8 hodinách dosáhlo 90 % odbourání methanu. Protože se jedná pouze o „nájezd“ kolony, je to vysoká úspěšnost. U déle trvajících měření by populace methanotrofních narostla a velmi pravděpodobně by byla naměřena vyšší účinnost.

Z výsledků měření na skládce vyplývá, že instalovaný biooxidační filtr funguje velmi dobře. Vstupní plyn s obsahem methanu okolo 50 % obj. je zcela zoxidován. Nízké měrné koncentrace methanu byly

zaznamenány pouze v sondách filtru a nad biooxidačním filtrem byly hodnoty nulové. Podle provedených měření je funkčnost biofiltru 100%.

Úspěšnost odbourání methanu na měřené skládce TKO vypovídá o dobré konstrukci a i údržbě filtru a filtr plní emisní limit.

Biooxidační filtry jsou vhodným materiálem pro eliminaci methanu ze skládek TKO, kde právě skládkový plyn je tvořen převážně methanem. Z obou experimentů lze konstatovat, že dřevní štěrka smíchaná s kompostem je vhodný materiál pro použití na biooxidačních filtrech.

Seznam symbolů

GWP – global warming potential, potenciál globálního oteplování

LFG – landfill gas, skládkový plyn

TKO – tuhý komunální odpad

Literatura

- [1] Česká technická norma (ČSN) 83 8034, Skládování odpadů – Odplynění skládek, Český normalizační institut, prosinec 2000.
- [2] Dever S. A., 2008. Passive Drainage and Biofiltration of Landfill Gas: Behaviour and Performance in a Temperate Climate. PhD. Thesis. University of New South Wales.
- [3] Gebert J., Singh B.K., Pan Y. and Bodrossy L. 2009. Activity and structure of Methanotrophic communities in landfill cover soils, Environmental Microbiology Reports (2009) 1(5), 414 – 423.
- [4] Handbook for the design, construction, operation, monitoring and maintenance of a passive landfill gas drainage and biofiltration system, Department of Environment, Climate Change and Water NSW 59-61 Goulbourn Street, Sydney, 2010.
- [5] Heyer K.-U., Hupe K., Stegmann R., Landfill aftercare – scope for actions, duration, costs and quantitative criteria for the completion, Proceedings Sardinia 2005, Italy.
- [6] Humer, M.H., and Lechner, P., 2001. Design of a Landfill Cover Layer to Enhance Methane Oxidation – Results of a two year Field Investigation. Proceedings of Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy.
- [7] Humer, M.H., Gebert J., Hilger H., 2008. Biotic systems to mitigate landfill methane emissions. Waste Management & Research 26, 33 – 46.
- [8] Humer, M.H., Roder, S., Lechner, P., 2009. Approaches to assess biocover performance on landfills. Waste Management 29, 2092 – 2104.
- [9] IPCC (2014) Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change Working Group III. Contribution to the Fifth Assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Endehofer O., Pichs-Madruga R., Sokona Y., Minx J.C., Farahani E., Kadner S., Seyboth K., et al.. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA. http://ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/wg3/ipcc_wg3_ar5_full.pdf, str.360.
- [10] Scheutz, C., and Kjeldsen, P., 2001. Methane oxidation and Biodegradation of Halogenated Organic Compounds in Landfill Soil Covers. Proceedings of Sardinia 2001, Eighth International Waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy.
- [11] Stern, J.C., Chanton, J., Abichou, T., Powelson, D., Yuan, L., Escoriza, S. & Bogner, J., 2007. Use of a biologically active cover to reduce landfill methane emissions and enhance methane oxidation. Waste Management 27, str. 1248 – 1258.
- [12] Straka František, Bioplyn, Praha 2006, str. 544 – 549.
- [13] Streesse J., Stegmann R., Microbial oxidation of methane from old landfills in biofilters, Waste management, Volume 23, Issue 7, 2003, str. 573 – 580.

Biooxidate filters on landfills

Klára VONDRÁKOVÁ, Marek ŠÍR

University of Chemistry and Technology, Prague, Faculty of Environmental Technology,
Czech Republic

e-mail: klara.vondrakova@vscht.cz

Summary

The duty of methane elimination on landfills is legislatively set also for after-care period. For purpose of the methane elimination, technological methods exist. Among them bio-oxidative methods are passive systems driven by methanotrophs bacteria. This article is about biooxidate filters, one kind of bio-oxidative methods. At the beginning of article, the biooxidate filters are described with the context of landfill, landfill after-care and methane production. In experimental part, we show the results of two measurements. The first, short-term measurement on filtration column in laboratory and the second measurement of biooxidate filter on municipal solid waste landfill. Wooden chips mixed with compost were chosen as a tested material of biooxidate filters. The filtrate column achieved the efficiency 90%. This is good result for newly fulfilled column. The landfill reached the efficiency 100%, which is an excellent result.

Keywords: landfill, landfill aftercare, biooxidate filter, biofilter, filtration column



LABORATORNÍ ROZBORY PRO ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

Akreditované analytické laboratoře ALS Czech Republic, s.r.o. vám nabízí širokou škálu rozborů v oblasti životního prostředí, včetně akreditovaného odběru vzorků.

Provádíme analýzy v níže uvedených typech vzorků dle příslušné aktuální legislativy, včetně mnoha dalších parametrů. Pro legislativou nejčastěji vyžadované sestavy parametrů nabízíme zvýhodněné balíčky analýz.

VODY

pitné | teplé | balené | bazénové a koupací | surové a vyrobené | povrchové | podzemní | odpadní

ODPADY

ke skládkování | na povrch terénu | hodnocení nebezpečných vlastností | bioodpady a průmyslové komposty | odpadní oleje | ke spalování

OVZDUŠÍ

emise | imise | půdní vzduch | popílek a škvára

PEVNÉ MATERIÁLY

zeminy a sedimenty | horniny | kaly | půdy | písek | silikáty

ANALÝZY PRO STAVEBNÍ ÚČELY

ALTERNATIVNÍ PALIVA

TERÉNNÍ PRÁCE

vzorkování vod, odpadů, pevných materiálů, pracovního ovzduší | příprava materiálu pro vzorkování | měření vybraných parametrů na místě

SLUŽBY PRO KLIENTY ALS:

- Konzultační linka
- Průběžná aktualizace analýz při změně legislativy
- Rychlé dodání výsledků
- Poskytování vzorkovnic (voda, zemina, odpad, emise/vzduch)
- Skladování a likvidace vzorků
- Svoz vzorků
- Vyhodnocení dle vybraných vyhlášek
- Odborné školení „na míru“
- On-line výsledky, výsledky do mobilu
- Transfer dat do vaší databáze
- Ochrana informace klientů, diskrétnost
- Non-stop příjem vzorků na centrále
- Působnost ve 12 městech v ČR

Pokud se chcete dozvědět bližší informace o konkrétních analýzách, neváhejte nás kontaktovat:

ALS Czech Republic, s. r. o.
Na Harfě 336/9,
Praha 9, 190 00

www.alsglobal.cz
email: customer.support@alsglobal.com
tel: +420 226 226 228

EKOMONITOR

**VODOHOSPODÁŘSKÉ SLUŽBY
V OBLASTI PITNÝCH A ODPADNÍCH VOD**

ODSTRAŇOVÁNÍ EKOLOGICKÝCH ZÁTĚŽÍ

PROJEKČNÍ ČINNOST

PRŮZKUMNÉ A MONITOROVACÍ PRÁCE

**POSUZOVÁNÍ EIA A SEA A DALŠÍ
ODBORNÉ POSUDKY**

**PLASTOVÉ VÝROBKY PRO OBLAST
VODNÍHO HOSPODÁŘSTVÍ**

**ZPRACOVÁNÍ PROJEKTŮ DOTAČNÍCH
PROGRAMŮ**

SEMINÁŘE, KONFERENCE A VZDĚLÁVÁNÍ

**Vodní zdroje Ekomonitor spol. s r. o.
Píšťovy 820, 537 01 Chrudim III**

469 682 303 – 5
Zelená linka: 800 13 11 13
ekomonitor@ekomonitor.cz
www.ekomonitor.cz

**BIOANALYTIKA CZ, s. r. o.
Píšťovy 820, 537 01 Chrudim III**

469 681 495
Zelená linka: 800 101 444
bioanalytika@bioanalytika.cz
www.bioanalytika.cz

Odběry a chemické analýzy pitných vod, podzemních vod, odpadních vod, bazénových vod, koupališť

Odběry, rozborů a analýzy pevných odpadů, kalů, zemin a jiných pevných materiálů

Měření obsahu radonu ve vodách, stanovení radonového indexu

Technologické zkoušky úpravy pitných a podzemních vod

Měření, odběry a rozborů plyných škodlivin

Autorizované měření emisí

Měření pracovního a vnitřního prostředí

Analýzy půdního vzduchu, skládkových plynů

Měření hluku, hlukové studie

Měření vibrací a osvětlení

Služby v oblasti ochrany ovzduší (ISPOP, poplatky, bilance VOC)

Vypracování žádosti o změnu či vydání integrovaného povolení (IPPC)

Služby v oblasti bezpečnosti práce (BOZP) a požární ochrany (PO)

Externí ekologické služby, externí podnikový ekolog

Externí audity v oblasti ochrany ŽP

**BIOANALYTIKA CZ, s. r. o., Chrudim III,
zkušební laboratoř č. 1012
akreditovaná ČIA, o.p.s.**

Bioanalytika CZ



ANALÝZA SKLÁDKOVÝCH PLYNŮ A BIOPLYNU



Geotech Biogas 3000



- stacionární systém volitelné konfigurace
- téměř nulové odstávky v průběhu kalibrace/údržby
- vysoká spolehlivost měření
- dlouhá životnost
- plná servisní podpora

Geotech Biogas 5000



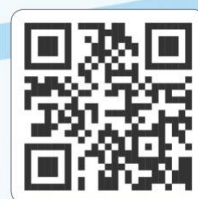
- přenosný analyzátor CH₄, CO₂, O₂, H₂S a dalších plynů •
- vysoká kvalita měření •
- analýza H₂S do vysokých koncentrací •
- nejrozšířenější analyzátor bioplynu v ČR •





plynová chromatografie ICP-OES příprava vzorku
elementární ANALÝZA elektrochemie SEA
analýza povrchů separační techniky
DVS REOLOGIE ATOMOVÁ spektroskopie
GC temperace kapalinová chromatografie
UV-VIS spektrometrie GC-MS lyofilizátory
konfokál B.E.T. LIMS MIKROSKOPIE koncentrátoři
CHNSO analýza AAS analýza částic HPLC
hmotnostní SPEKTROMETRIE centrifugy EXTRUZE
ICP-MS **SERVIS** termická analýza AIR monitoring
XPS widefield TEXTURA spotřební materiál NMR
DLS automatické dávkování iGC TOC analýza RVC

www.pragolab.cz





4elements

Konference probíhá pod záštitou
Fakulty technologie ochrany prostředí
VŠCHT Praha

4elements.vscht.cz



Ústav technologie
ropy a
alternativních paliv



Ústav plyných
a pevných paliv
a ochrany ovzduší



Ústav energetiky



Ústav technologie
vody a prostředí



Ústav chemie
ochrany prostředí



FAKULTA TECHNOLOGIE
OCHRANY PROSTŘEDÍ
VŠCHT PRAHA

Více informací o fakultních studijních programech
a výzkumném zaměření jednotlivých pracovišť naleznete
na stránkách ftop.vscht.cz.