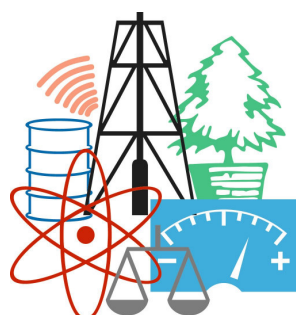


WASTE FORUM



PRVNÍ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE
PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ
RECENZOVANÁ ODNOŽ MĚSÍČNÍKU ODPADOVÉ FÓRUM

ROČNÍK 2009

číslo 1

OBSAH:

Úvodní slovo šéfredaktora	2
Lahvévé testy kompostovatelnosti plastů	3
<i>Martina Kopčilová, Jaromír Hoffmann, Markéta Julinová</i>	
Příprava geopolymery z ložového produktu fluidního spalování uhlí	11
<i>Jana Opravilová, Roman Slavík, Vratislav Bednařík, Milan Vondruška</i>	
Odstraňování organických sloučenin křemíku z bioplynu	17
<i>Alice Procházková, Karel Cíahotný, Veronika Vrbová</i>	
Petelýza, chemická recyklace PET lahví	26
<i>Václav Veselý, Jiří Hanika, Jiří Drahoš</i>	
Podpora atenuace a vedlejší produkty z potravinářského průmyslu	30
<i>Lenka Wimmerová, Jan Němeček</i>	

Patron čísla (zde příště může být vaše firma!)

LABOREXPO 2009

Výstava laboratorní techniky, vybavení, pomůcek a služeb laboratoří
7. – 8. října 2009, Kongresové centrum Praha
www.laborexpo.cz



Úvodní slovo šéfredaktora

Vážení čtenáři,
dostává se k vám první řádné číslo nového elektronického časopisu WASTE FORUM. Obsahuje celkem 5 příspěvků souvisejících s různými oblastmi odpadového hospodářství. V roce 2009 vyjde ještě jedno číslo na podzim, příspěvky pro toto číslo potřebujeme nejpozději do konce srpna. V dalších letech chceme vydávat tento časopis čtyřikrát v roce. Věřím, že bude čím jej naplnit.

Rozhodli jsme se začít vydávat tento časopis na základě přání části odborné veřejnosti, aby v České republice existoval recenzovaný časopis přinášející články o výsledcích výzkumu a vývoje v oblasti odpadového hospodářství. Redakce odborného měsíčníku ODPADOVÉ FÓRUM vychází tomuto přání vstříc založením elektronického časopisu WASTE FORUM.

Vydavatelem nového časopisu stejně jako odborného měsíčníku Odpadové fórum je České ekologické manažerské centrum (CEMC), což je nevládní neziskové sdružení, a na jeho vydávání nedostáváme (doufejme, že jen zatím) žádnou podporu z veřejných zdrojů. Proto se snažíme minimalizovat náklady spojené s vydáváním tohoto časopisu. Proto bude vydáván pouze v elektronické podobě a čísla budou zveřejňována na internetových stránkách **www.WasteForum.cz**, které budou volně přístupné. Dalším opatřením pro snížení pracnosti přípravy jednotlivých čísel bude to, že autoři příspěvků je budou posílat do redakce v kompletně zalomené podobě i se zabudovanými obrázky a tabulkami, tak zvané „**printer-ready**“. **Pokyny pro autory** jsou spolu s přímo použitelnou **šablonou grafické úpravy** na **www-stránkách** časopisu v sekci **Pro autory**.

Uveřejnění příspěvků v časopisu WASTE FORUM je v zásadě bezplatné. Nicméně abychom příjmově pokryli alespoň nezbytné externí náklady spojené s vydáváním časopisu (odměny recenzentům, poplatky za webhosting, softwarová podpora), budeme vybírat symbolický poplatek za uveřejnění poděkování grantové agentuře či konstatování, že článek vznikl v rámci řešení projektu č. XYZ. Více na **www-stránkách** v sekci **Inzerce**.

Při zajišťování recenzí zaslaných článků úzce spolupracujeme s redakční radou. O vydání každého čísla bude e-mailem informována široká odpadářská veřejnost a abstrakty všech příspěvků budou otištěny v rubrice Z VĚDY A VÝZKUMU odborného měsíčníku ODPADOVÉ FÓRUM.

Jak rychle se podaří novému časopisu dostat do některého mezinárodního indexu, např. indexu Scopus, případně impact-faktor, bude záležet v první řadě na kvalitě (odborné, ale i formální) publikovaných příspěvků.

Na vaše příspěvky se těší

Ondřej Procházka

WASTE FORUM –elektronický časopis pro výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství, recenzovaná odnož odborného měsíčníku ODPADOVÉ FÓRUM

ISSN: 1212-7779; www.WasteForum.cz

Ročník 2009, číslo 1

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

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

Šéfredaktor: Ing. Ondřej Procházka, CSc., tel.: +420/274 784 448, 723 950 237

Redakční rada: Prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D., prof. Ing. František Božek, CSc.,
prof. Ing. František Kašťánek, CSc., prof. Ing. Mečislav Kuraš, CSc.,
prof. Ing. Karel Obroučka, CSc., doc. RNDr. Jana Kotovicová, Ph.D.,
doc. Ing. Lubomír Růžek, CSc., doc. Ing. Miroslav Škopán, CSc.,
Ing. Vratislav Bednařík, CSc.

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Patronem tohoto čísla je LABOREXPO 2009 – výstava laboratorní techniky, vybavení, pomůcek a služeb laboratoří
(www.laborexpo.cz)

(Příště zde může být vaše firma!)

WASTE FORUM 2009, číslo 1, strana 2

Lahvové testy kompostovatelnosti plastů

Martina Kopčilová, Jaromír Hoffmann a Markéta Julinová

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav
Inženýrství ochrany životního prostředí, nám. TGM 275, 762 72 Zlín,
e-mail: kopcilova.m@seznam.cz

Souhrn

Cílem práce je návrh alternativní efektivní metodiky pro hodnocení biologické rozložitelnosti odpadních materiálů přírodního i syntetického původu v prostředí kompostu. Popsaný „lahvový“ test je navržen s přihlédnutím k experimentálním podmínkám standardního postupu ISO 14855, jako analytická koncovka (sledování produkce CO₂, resp. spotřeby O₂) je ale využita kapilární plynová chromatografie (CGC). Rozklad je realizován ve směsi kompost + inertní materiál perlit (1:2) při teplotě 58 °C. Vzorky pro CGC jsou odebírány podle potřeby v několikadenních intervalech (dány rychlostí rozkladu, obsahem kyslíku apod.) a výsledky vyjadřovány např. v procentech maximální teoretické produkce CO₂ nebo spotřeby O₂. Pro popis průběhu rozkladu lze často využít rovnici chemické kinetiky 1. řádu. Výhodou navrženého postupu je při srovnání se standardním postupem jednoduché experimentální uspořádání, možný velký počet souběžných testů, malá spotřeba materiálů, menší pracnost. Může sloužit jako alternativa standardní metodiky.

Klíčová slova: kompost, biologická rozložitelnost, kompostovací testy, lahvové kompostovací testy, biodegradovatelné plasty

Úvod

Otázka nakládání s odpadními plasty se za poslední roky dostala do popředí a význam biodegradabilních polymerních materiálů značně vzrostl. Jejich uplatnění je nejširší tam, kde jejich vlastnosti a cena jsou příznivé jak pro aplikaci, tak pro životní prostředí. K posouzení jejich biologické rozložitelnosti lze využít anaerobní a aerobní testy ve vodném prostředí, aerobní testy v prostředí půdy, kompostu a na inertních materiálech (např. minerál vermikulit). Kompostování se nabízí jako jeden z nejpřirozenějších způsobů zpracování plastových odpadů.

Kompostování je především biooxidativní proces, při kterém za střídavých, převážně aerobních podmínek dochází k přeměnám organických látek na oxid uhličitý (CO₂), vodu, minerální soli a sekundární humusové látky¹. Přeměnu organické hmoty zajišťuje mnoho aerobních a anaerobních mikroorganismů a vyšších organismů.

Průběh kompostování určuje řada faktorů, jako jsou skladba kompostu, aktivita a druhy mikroorganismů, teplota, pH, vlhkost. Teplo vzniká v důsledku metabolické aktivity a teplota by se měla pohybovat v optimu pro termofilní aerobní mikroorganismy, což je 45 – 65 °C. Skladba kompostu, zejména poměr uhlík:dusík je důležitý pro rozvoj mikroorganismů. Hodnota poměru by měla být mezi 30 – 35². Tento poměr se během správně prováděného kompostování snižuje, což souvisí s přeměnou organického uhlíku na CO₂. pH obvykle v průběhu kompostování stoupá nad 8 a pak se opět postupně snižuje na cca 7. Důležitá je také velikost částic substrátu, jelikož určuje velikost povrchu přístupnou pro mikroorganismy a společně s vlhkostí má vliv na množství vzduchu v kompostu, a tím na zásobu kyslíku³. Doporučovaná vlhkost se pohybuje v rozmezí 50 – 60 %, zvýšená vlhkost je nežádoucí, protože voda zaplňuje póry, vytlačuje kyslík a zpomaluje tak aerobní proces.

Z důvodů hodnocení biologické rozložitelnosti nových polymerních materiálů roste význam a potřeba laboratorních testů. Z tohoto důvodu bylo navrženo několik standardních postupů, které odpovídají reálným podmínkám, ale jsou navrženy tak, aby je bylo možno provádět v laboratorních podmínkách⁴⁻⁷. Cílem práce bylo na základě norem, předchozích

prací a zkušeností vytvořit pracovně nenáročnou a efektivní metodiku k průběžnému a celkovému hodnocení biologické rozložitelnosti nových polymerních materiálů.

Materiál a metody

Materiál

Mikrokrystalická celulóza: Obchodní označení Avicel (R) PH-101 (velikost částic 50 μm), výrobce Sigma – Aldrich.

Kys. poly-3-hydroxymáselná (PHB): standardní, za podmínek kompostování dobře biologicky rozložitelná látka, obsah uhlíku 52,46 %, $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 1631 \text{ mg.g}^{-1}$, výrobce Biomer AG, BRD.

Poly- ϵ -kaprolakton (PCL): standardní, za podmínek kompostování údajně dobře biologicky rozložitelná látka, obsah uhlíku 64,34 %, výrobce Solvay Caprolactones, UK.

Polyethylen (PE): standardní špatně rozložitelná látka, obsah uhlíku 75 %, výrobce Solvay.

Směsný polymer TZ/1/6: polymerní směs na bázi PCL, PVAL a termoplastického škrobu (Tab. I) byla připravena v laboratorních podmínkách na dvoušnekovém vytlačovacím lisu (extrudéru). Granulát byl vyroben na Katedře plastů a kaučuku Fakulty chemické a potravinářské technologie Slovenskej technickej univerzity v Bratislavě.

Tabulka I: Složení směsného polymeru

vzorek	hm.% PCL	hm.% PVAL	hm.% M100	hm.% Glycerolu	hm.% Stearinu III
TZ/1/6	34,46	23,42	27,20	14,64	0,28

Pozn.: PCL poly- ϵ -kaprolakton

PVAL poly(vinyl)alkohol – Mowiol 5-88

M100 Meritena 100 – přírodní kukuřičný škrob

Kompost (Agro CS), použitý v kompostovacích testech

Pro kompostovací testy jsme použili použitý komerčně vyráběný kompost od firmy AGRO CS. Má vysoký podíl organických látek, je vyrobený zkompostováním surovin rostlinného původu s přidavkem dolomitického vápence. Část kompostu byla přeseta přes síto (7 mm) a dozrávána asi 6 týdnů při teplotě 58 °C, 50% vlhkosti za kontinuálního provzdušňování. U kompostu byly stanoveny následující základní charakteristiky (Tab.II.).

Tabulka II.: Charakteristika vyzrálého kompostu

pH	6,0 – 8,5
Těkavé pevné látky	49,47 % (45 %*)
Celkový dusík	0,51 % (0,6 %*)
Celkový uhlík	23,95 %
Celkový fosfor	0,4 %
Nerozložitelné příměsi	max. 2 %

* hodnoty uváděné výrobcem

Agroperlit (Agro CS), inertní materiál použitý v kompostovacích testech

Pro zvýšení pórovitosti a vzdušnosti směsi, určené pro kompostování, se používá inertní materiál s obchodním názvem AGROPERLIT (dále jen perlit). Podle charakteristiky firmy AGRO CS se jedná o expandovanou vulkanickou horninu.

Tabulka III.: Charakteristiky inertního materiálu perlit udávané výrobcem

Vlhkost	max. 2 %
pH	6 – 7,5
Obsah částic pod 0,3 mm [%]	max. 15 %
Obsah částic pod 1,4 mm [%]	max. 25 %
Obsah částic pod 1,4 - 4 mm [%]	max. 75 %
Sypná hmotnost	200 kg.m ⁻³

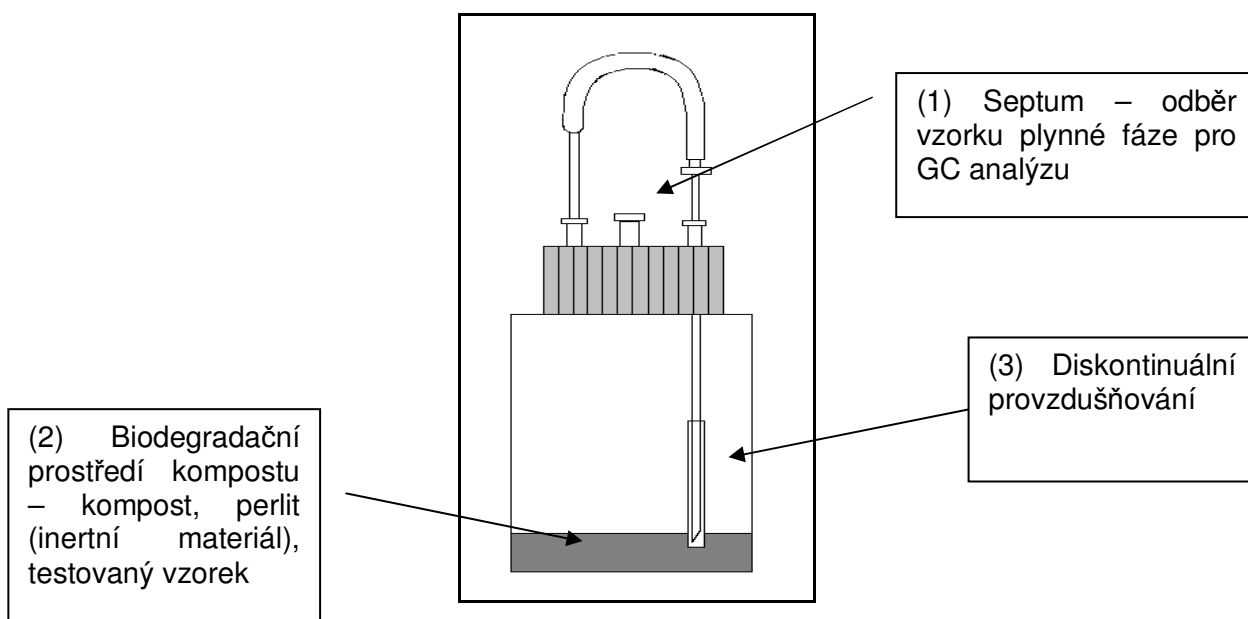
Modifikovaný respirometrický kompostovací test (ISO 14855)

Biorozložitelnost polymerních směsí v prostředí kompostu se testuje za aerobních podmínek v reakčních lahvích^{4,8}. Do reakční lahve (Obr.1) je nadávkováno inkulum (kompost), inertní materiál (perlit) a substrát (polymer). Dávkování substrátu je voleno tak, aby byl zachován poměr 1:6 (substrát : inkulum - vztaženo na aktuální obsah organického uhlíku v kompostu). Vlhkost je upravována přidáním minerálního média⁸ na 60 %. Reakční lahve jsou temperovány při teplotě 58 °C.

Při každé sérii experimentů se nasazují reakční lahve se slepým pokusem, s referenční látkou a zkoušeným materiálem. Referenční látky se používají jako pozitivní kontroly testů a patří mezi ně celulóza, kyselina poly-3-hydroxymáselná (PHB) a poly-ε-kaprolakton (PCL).

V průběhu experimentu se sleduje mikrobiální produkce CO₂. Současně je sledována spotřeba O₂ pro kontrolu zachování aerobních podmínek. Jako analytická koncovka je použita plynová chromatografie. Intervaly stanovení CO₂ a O₂ a následné provzdušnění jsou závislé na průběhu rozkladu a provádí se 1x až 2x týdně.

Reakční lahve (Obr. 1) jsou plynotěsně uzavřeny víčkem se třemi otvory. Prostřední otvor je vybaven septem (1) a je používán k odběru plynné složky v láhvi pro následnou plynově-chromatografickou analýzu. Druhý a třetí (3) otvor slouží k provzdušňování a k případnému udržování požadované vlhkosti uvnitř lahví (přídavkem destilované vody).



Obrázek 1: Schéma testovací láhve pro stanovení biologické rozložitelnosti za podmínek kompostování (58±1 °C)

Analýza CO₂ a O₂ na plynovém chromatografu Agilent 7890A

Byly použity dvě skleněné náplňové kolony délky 1,829 m. Pro stanovení CO₂ byla použita náplň Porapak Q s velikostí částic 80/100 MESH, pro stanovení O₂ molekulové síto 5A s velikostí částic 60/80 MESH. K detekci se používá tepelně vodivostní detektor (TCD), vyhodnocení se provádí metodou přímé kalibrace pomocí standardních směsí programem GC ChemStation. Jako nosný plyn bylo použito helium (He) čistoty 4.6.

Analýza CO₂ a O₂ na plynovém chromatografu Chrom 5

Byly použity dvě skleněné náplňové kolony délky 3,6 m s vnitřním průměrem 3 mm. Pro stanovení CO₂ byla použita náplň Porapak R, pro stanovení O₂ molekulové síto 13X, velikost částic obou náplní 80/100 MESH. K detekci byl použit tepelně vodivostní detektor (TCD), vyhodnocení metodou přímé kalibrace pomocí standardních směsí. Signál byl vyhodnocován integrátorem HP 3396A, jako nosný plyn bylo použito helium (He) čistoty 4.6.

Zpracování naměřených dat²

- *Teoretická produkce CO₂: ThCO₂ [mmol]*

$$ThCO_2 = \frac{m_{substr.} * \frac{TOC}{100}}{M_c} * 1000 \quad /1/$$

$m_{substr.}$ navážka substrátu obsahující organický uhlík [g]

TOC veškerý organický uhlík ve vzorku substrátu [%]

M_c atomová hmotnost uhlíku [g.mol⁻¹]

- *Denní produkce CO₂: n_{CO₂-denní} [mmol]*

$$n_{CO_2-denní} = \frac{V_g * Amt * 10^{-3}}{V_d * V_m} \quad /2/$$

Amt množství CO₂ [μl]

V_g objem plynné fáze v láhvi [ml]

V_d dávkovaný objem plynu z láhve na chromatografickou analýzu [ml]

V_m normální molární objem; $V_m = 22,414 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

- *Substrátová produkce CO₂: n_{CO₂-substr} [mmol]*

$$n_{CO_2-substr.} = n_{kumul.} - (n_{kumul.})_{sl.p.} \quad /3/$$

$n_{kumul.}$ kumulativní produkce CO₂ [mmol]

$(n_{kumul.})_{sl.p.}$ průměrná hodnota (ze 4 stanovení) kumulativní produkce slepého pokusu [mmol]

- *Procentuální odstranění CO₂: DCO₂ [%]*

$$DCO_2 = \frac{n_{CO_2-substr.}}{ThCO_2} * 100 \quad /4/$$

$CO_{2-substr.}$ substrátová produkce CO₂ [mmol]

- *Popis průběhu degradace - Rovnice kinetiky 1.řádu*

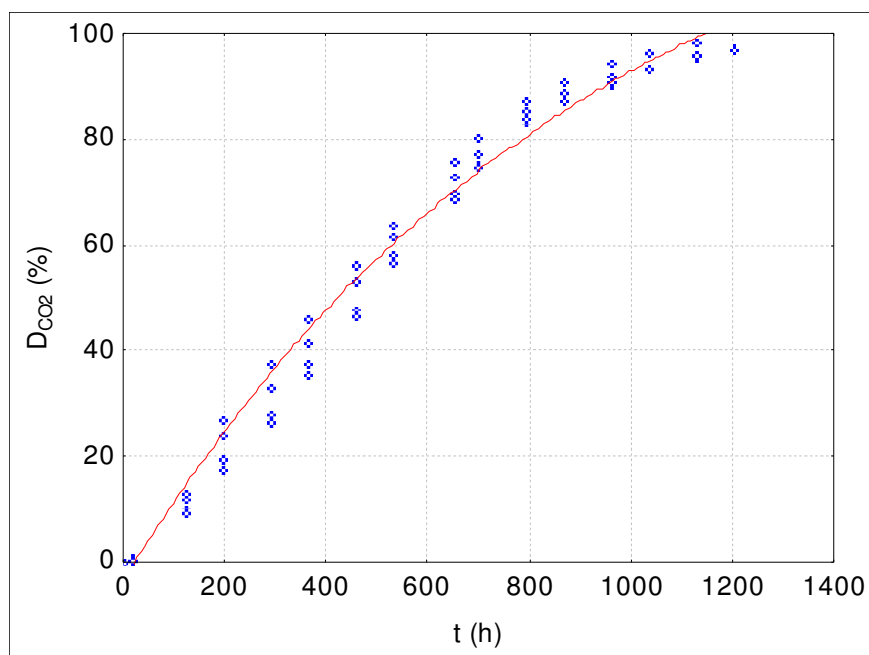
$$DCO_2 = a * (1 - \exp(-k * (t - c))) \quad /5/$$

DCO_2	procentuální odstranění substrátu [%]
a	maximální DCO_2 [%]
k	rychlostní konstanta [h^{-1}]
c	lagová fáze
t	čas [h]

Výsledky a diskuze

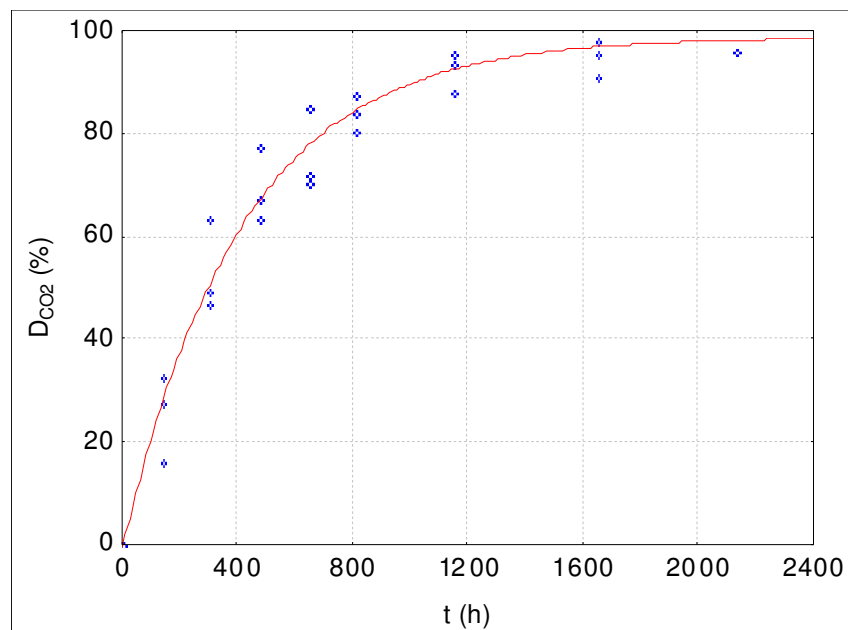
Byla ověřena metodika, která umožňuje s přijatelnou pracností a věrohodnými výsledky testování rozsáhlejších sérií vzorků. Velká pozornost byla věnována především popisu kompostovatelnosti polymerních materiálů, které byly a jsou předmětem naší výzkumné činnosti. Výsledky jsou prezentovány na příkladech rozkladu „modelových“ polymerů a některých směsí, ve vodě rozpustných i nerozpustných.

Ke sledování a hodnocení biologické rozložitelnosti byla z naměřených hodnot počítána denní a kumulativní produkce CO_2 a procentuální odstranění substrátu DCO_2 . Dále byla sledována i spotřeba O_2 pro kontrolu aerobních podmínek v reakčních lahvích a jako doplňkový parametr pro hodnocení biologické rozložitelnosti. Pro pozitivní kontrolu testů byly použity dobře biologicky rozložitelné látky celulósa, PHB a PCL. Příklady jejich rozkladu lze vidět na Obr. 2 – 4.



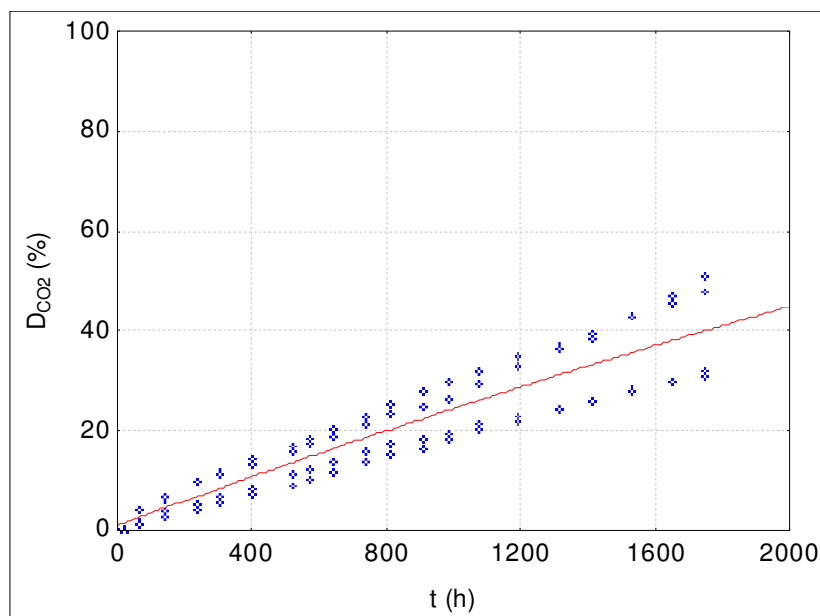
Obrázek 2: Procentuální odbourání celulózy podle DCO_{2max} .

Mikrokrytalická celulósa (Obr. 2) se za 1200 h rozložila podle DCO_{2max} z 98,93 % a rychlostní konstanta k jejího rozkladu, vypočítaná z rovnice /5/, byla $1,1 \cdot 10^{-3}$ za hodinu. Biologický rozklad PHB (Obr. 3), byl podle DCO_{2max} 98,9 % a rychlostní konstanta rozkladu k byla $2,4 \cdot 10^{-3}$ za hodinu. Porovnáním průběhů a výsledných hodnot biologického rozkladu obou látek lze konstatovat, že mikrokrytalická celulóza se rozkládala rychleji než PHB.



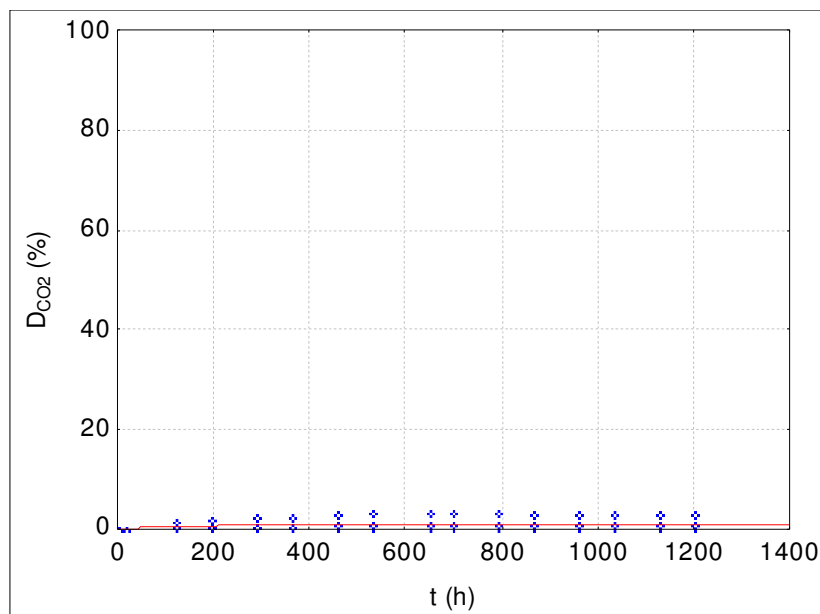
Obrázek 3: Procentuální odbourání PHB podle DCO_{2max}.

PCL je dle literárních údajů⁹ považováno za snadno biologicky rozložitelné, čemuž ale neodpovídaly výsledky experimentu. Biologický rozklad PCL (Obr. 4) narozdíl od ostatních látek probíhal za srovnatelných podmínek mnohem pomaleji. Průběh rozkladu měl téměř lineární charakter a za dobu pokusu bylo dosaženo podle DCO_{2max} 49 % rozložitelnosti. Nejednalo se o nahodilý výsledek, protože testy byly prováděny ve čtyřech laboratorních paralelách. Z průběhu a výsledné hodnoty biologické rozložitelnosti PCL lze vyvodit, že nebylo použito vyhovující inokulum.



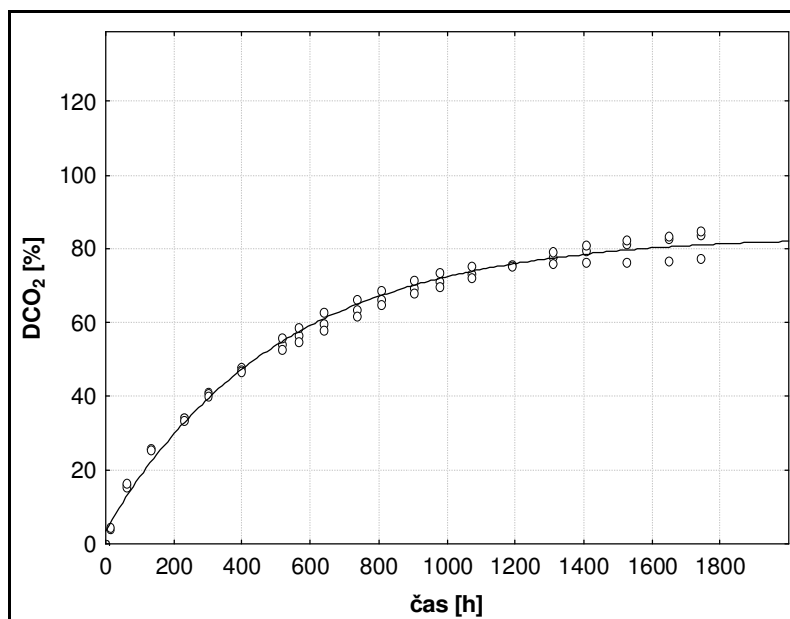
Obrázek 4: Procentuální odbourání PCL podle DCO_{2max}.

Mezi špatně rozložitelné materiály patří polyethylen (PE). Příklad průběhu biologického rozkladu PE lze vidět na Obr. 5. Během 1200 h se podle DCO_{2max} pouze z 1,2 %.



Obrázek 5: Procentuální odbourání PE podle DCO_{2max} .

Na závěr je prezentován příklad průběhu biologického rozkladu polymerní směsi na bázi PCL, PVAL a škrobu (Obr. 6).



Obrázek 6: Procentuální odbourání směsného polymeru TZ/1/6 podle DCO_{2max} .

Procentuálního odstranění směsného granulátu TZ/1/6 na základě limitní produkce CO_2 (DCO_{2max}) bylo 83,53 % a rychlost rozkladu podle k byla $2.0 \cdot 10^{-3}$ za hodinu. Jelikož hodnoty biologické rozložitelnosti dosáhly více jak 50 %, lze konstatovat, že se jedná o dobře rozložitelný materiál v prostředí kompostu.

Závěr

Cílem práce bylo navržení alternativního postupu pro hodnocení biologické rozložitelnosti polymerních směsí v prostředí kompostu, který by byl s porovnáním s normami méně pracný a více variabilní.

Experimenty probíhají za těchto podmínek:

- objem reakční lahve 1100 ml
- dávkování: 10 g sušiny kompostu, 20 g perlitu, 1,7 g substrátu a v závislosti na vlhkosti kompostu 30 ml biomedie pro nastavení vlhkosti reakční směsi 60 %
- kultivace v temnu při 58 °C
- plynově chromatografická analýza CO₂ a O₂
- intervaly stanovení CO₂ a O₂ v závislosti na stupni rozkladu 1x až 2x týdně
- refresh (provzdušnění) v závislosti na objemu kyslíku v reakční lahvi, který by neměl klesnout pod 10 objemových %

Lahvové testy v porovnání se standardními postupy nabízejí možnost nasazení většího počtu testovacích pozic, malou spotřebu testovaného substrátu a menší pracnost. Mohou sloužit jako doplňková alternativa standardní metodiky.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory výzkumného záměru Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky, No. MSM 7088352101

Literatura

1. Garcia, C.; Hernandez, T.; Costa, F.: Environment Manag. 15, 433-439 (1991)
2. Daniel Lešinský: Dizertační práce, Technická univerzita vo Zvolene, (2003)
3. Mrzán A., Hemjinda S., Miertus S., Corti A., Chiellini E.: Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, 2819 – 2833 (2006).
4. ISO 14855 (1999)
5. ČSN EN 14046 (listopad 2003)
6. ISO 14855 Part 2 (2004)
7. ASTM D5338-98(2003)
8. Dřímál P., Hoffmann J., Družbík M.: Polymer Testing 26, 729-741 (2007)
9. Polycaprolactone, dostupný z <http://en.wikipedia.org/wiki/Polycaprolactone>

Flask tests of plastic material composting

Martina Kopčilová, Jaromír Hoffmann a Markéta Julinová

*Department of environment protection engineering, University of Tomas Bata in Zlín
e-mail: kopcilova.m@seznam.cz*

Summary

The aim of the study is suggestion of an alternative effective methodic for the biodegradability of nature and synthetic origin waste materials in the compost environment. Described "flask" test is designed taking account of experimental settings of standard method ISO 14855 but as an ending of analysis (CO₂ production or O₂ demand monitoring) the capillary gas chromatography (CGC) is used. The degradation is realized in the compost + inert material perlite (1:2) at the temperature of 58 °C. The samples for CGC are taken off as needed within several-day intervals (by virtue of degradation rate, oxygen content etc.) and the results expressed e.g. in the percentage of CO₂ maximal theoretical production or O₂ demand. For the description of the degradation process the kinetics equation of 1.degree can be often used.

The advantage of the designed process, comparing to the standard one, is simple experimental layout, big "capacity" of parallel tests number, little consumption of materials, lesser work difficulty. Can function as an standard methodics alternative.

Keywords: *compost, biodegradability, composting test, flask test of composting, biodegradable plastics*

Příprava geopolymery z ložového produktu fluidního spalování uhlí

Jana Opravilová, Roman Slavík, Vratislav Bednařík, Milan Vondruška

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, nám. TGM 275, 762 72 Zlín, e-mail: slavik@ft.utb.cz

Souhrn

Práce se zabývá testováním možnosti využití ložového produktu fluidního spalování uhlí pro přípravu technicky využitelného geopolymerního materiálu a ověřováním fyzikálně-chemických a mechanických vlastností připravených zkušebních těles. Rovněž je studován vliv proměnlivého chemického složení ložového produktu na vlastnosti připravených geopolymerních těles. Výsledky ukázaly, že kvalita připraveného geopolymery výrazně závisí na chemickém složení testovaného vzorku ložového produktu, při příznivém složení ložového produktu dosahovala pevnost v tlaku až 50 MPa po 90 dnech tvrdnutí, což je více, než pevnost běžného betonu.

Klíčová slova: *fluidní spalování uhlí, ložový produkt, geopolymery, pevnost v tlaku, mrazuvzdornost, odolnost proti tepelnému šoku.*

1. Úvod

V posledních letech lze pozorovat stále rostoucí zájem o oblast syntetických anorganických polymerních hlinitokřemičitanových materiálů, označovaných jako geopolymery. Pro přípravu těchto materiálů jsou využívány nejčastěji přírodní vrstevnaté hlinitokřemičitany (fylosilikáty) nebo druhotné suroviny z těžby nerostných surovin, či různé odpady¹⁻³. Využitím těchto druhotných surovin lze dosáhnout výrazného snížení výrobních nákladů.

Největší pozornost výzkumu se soustřeďuje na odpady z energetiky a výroby tepla, přičemž jejich využití pro přípravu geopolymery je podmíněno konstantním chemickým a mineralogickým složením, které silně závisí na dané technologii spalování. Nejrozvinutější technologií současnosti je fluidní spalování uhlí⁴, především z pohledu nízkých emisí škodlivin a výhodného ekonomického provozu. Vedlejší produkty, které vznikají při spalovací teplotě okolo 850 °C, mají příznivé chemické složení, což umožňuje jejich využití jako suroviny při geopolymeraci. Velkou předností proti klasické surovině pro geopolymeraci je skutečnost, že ložový produkt není nutno aktivovat kalcinací, což představuje značnou úsporu energie.

Práce se zaměřuje na porovnání fyzikálně-chemických a mechanických vlastností geopolymerních těles, připravených z ložového produktu z fluidního spalování uhlí. Rovněž je posuzován vliv měnícího se chemického složení ložového produktu během topných sezón.

2. Experimentální část

2.1. Použité materiály

Ložový produkt spalování uhlí (FBC-BA)

Vzorky FBC-BA pocházejí z moderní teplárny využívající fluidní technologii spalování uhlí. Vzorek FBC-BA 2004 byl odebrán v období zima 2004, kdy byla spalována směs kamenného a hnědého uhlí, a následně byl pomlet na tryskovém mlýnu. Vzorek FBC-BA 2006 byl odebrán v období léto 2006, kdy bylo spalováno pouze hnědé uhlí, a následně pomlet v laboratorním kulovém mlýnu. Orientační chemické složení odebraných vzorků ložového produktu bylo stanoveno pomocí rentgenové fluorescenční spektroskopie (XRF) a je uvedeno v **tabulce 1**. Hnědé uhlí obsahuje větší množství síry než kamenné uhlí, a z tohoto důvodu při jeho spalování je třeba přidávat do spalovací směsi více vápence pro odsíření. Výsledný ložový produkt proto obsahuje značně větší množství Ca.

Tabulka 1: Chemické složení použitých materiálů stanovené pomocí XRF

Oxidy	FBC-BA 2004	FBC-BA 2006	Kaolinitický jíl
Al_2O_3	20,5%	19,0%	23,9%
SiO_2	38,2%	24,1%	67,2%
K_2O	1,1%	0,4%	0,24%
CaO	17,9%	28,1%	0,12%
TiO_2	1,3%	1,3%	0,37%
Fe_2O_3	5,5%	5,2%	0,35%

Kalcinovaný kaolinitický jíl (metakaolin)

Použitý kaolinitický jíl byl poskytnut firmou Sklopísek Střeleč, a. s. Vzorek je vedlejším produktem těžby sklářského písku a byl aktivován žháním v muflové peci při teplotě 750 °C po dobu 6 hodin (standardní způsob aktivace klasické geopolymerační suroviny). Chemické složení je uvedeno v **tabulce 1**. Tento materiál byl používán jako standardní surovina pro přípravu referenčních zkušebních těles.

Granulovaná vysokopecní struska

Pro zvýšení pevnosti zkušebních těles připravených ze vzorku FBC-BA 2006 byla použita vysokopecní granulovaná struska velmi jemně mletá – SMS 420, dodaná firmou Kotouč Štramberk, spol. s r. o., Ženklava.

Vodní sklo

Pro přípravu alkalického roztoku bylo použito sodné vodní sklo (pro vzorek FBC-BA 2004) o složení (60,2 % SiO_2 , 10,8 % Na_2O a 59 % H_2O), poskytnuté firmou Vodní sklo a. s., Brno a draselné vodní sklo (pro vzorek FBC-BA 2006), dodané firmou Koma, s. r. o., Ústí nad Labem, jehož chemické složení (26,9 % SiO_2 , 14,6 % K_2O a 58,5 % H_2O) bylo stanoveno konduktometrickou titrací⁵.

2.2. Příprava zkušebních těles

V prvním kroku byly připraveny alkalické roztoky (směs alkalického hydroxidu s vodním sklem). V druhém kroku přípravy byly smíchány uvedené práškové komponenty a důkladně homogenizovány (asi 5 minut). Následně byly k této směsi přidány připravené alkalické

roztoky a voda. Vše je mícháno po dobu 15 minut v laboratorním hnětači a poté je směs na vibračním stolku (pro redukci vzduchových bublin) vpravena do plastových vzorkovnic válcového tvaru. Po naplnění se formy na 24 hodin uzavřou a zkušební tělesa se nechají tuhnout v klidu při laboratorní teplotě. Poté se formy otevřou a zkušební tělesa se ponechají ve formách tvrdnout až do doby testování, kdy se připravená tělesa z forem vyklopí.

Tabulka 2: Navážky jednotlivých materiálů pro přípravu geopolymery ze vzorku FBC-BA 2004

FBC-BA 2004 (g)	0	10	25	50	65	75	90	100
Metakaolin (g)	100	90	75	50	35	25	10	0
Sodné vodní sklo (g)	100	90	85	80	70	65	60	55
5 M-NaOH (ml)	10	9	8	8	7	6	6	5

Tabulka 3: Navážky jednotlivých materiálů pro přípravu geopolymery ze vzorku FBC-BA 2006

FBC-BA 2006 (g)	400	400	400	400	400	400	400	400
Vysokopecní struska	0	10	50	80	100	120	150	200
Tetaboritan sodný	20	20	20	20	20	20	20	20
Draselné vodní sklo (g)	97	97	97	97	97	97	97	97
Hydroxid draselný (g)	3	3	3	3	3	3	3	3
H ₂ O	125	130	145	155	165	175	185	205

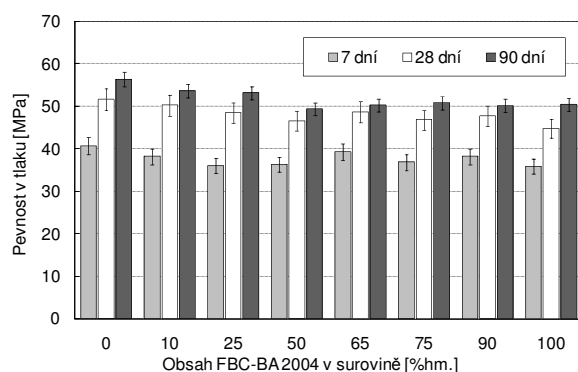
2.3. Testování připravených zkušebních těles

Připravená zkušební tělesa geopolymery byla podrobena testu pevnosti v tlaku (po 7, 28 a 90 dnech tvrdnutí) – dle evropské normy EN 14617-15:2005 platné pro testování umělého kamene. Dále testům mrazuvzdornosti (po 28 dnech tvrdnutí) - dle EN 14617-5:2005, které byly prováděny tak, že zkušební tělesa byla podrobena 50, resp. 25 cyklům zmražení (2 hodiny při teplotě $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) a rozmražení (2 hodiny ve vodě při teplotě $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$), poté byla u těchto těles změřena hodnota pevnosti v tlaku. Současně byla změřena pevnost v tlaku referenčních zkušebních těles, nepodrobených testům mrazuvzdornosti. Obdobným způsobem bylo prováděno testování odolnosti proti tepelnému šoku (po 28 dnech) – dle EN 14617-6:2005. Zkušební tělesa byla podrobena 50, resp. 25 cyklům sušení (2 hodiny při $80\text{ }^{\circ}\text{C}$) a máčení (2 hodiny při $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve vodě) s následným stanovením hodnot pevnosti v tlaku těchto těles a srovnáním pevností s referenčními tělesy.

3. Výsledky a diskuse

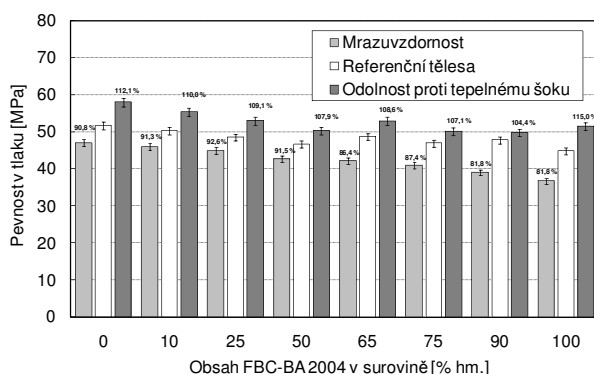
3.1. Geopolymery připravené z FBC-BA 2004

Pevnost v tlaku zkušebních těles připravených ze směsí FBC-BA 2004 a metakaolinu se pohybovala okolo hodnoty 50 MPa po 90 dnech (**obrázek 1**). Tyto příznivé výsledky naznačují, že FBC-BA 2004 by měl velký potenciál pro využití při přípravě geopolymery. Pevnost v tlaku je však jen jednou z podmínek, pro úspěšné použití v praxi. Materiál musí vykazovat také dobrou odolnost proti mrazu a tepelným šokům.



Obrázek 1: Závislost pevnosti v tlaku na obsahu FBC-BA ve směsi³

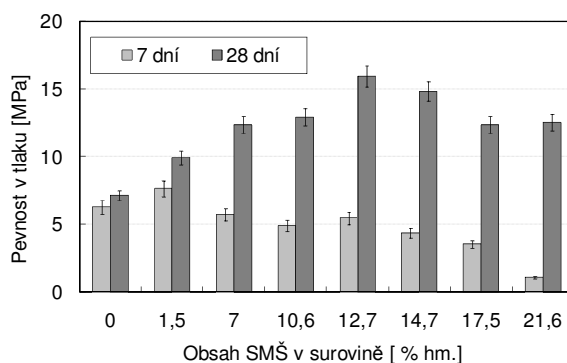
Na zobrazených výsledcích pevnosti v tlaku po 50 cyklech mrazuvzdornosti a odolnosti proti tepelnému šoku (**obrázek 2**) lze vidět, že dochází k mírnému poklesu pevnosti s rostoucím obsahem FBC-BA 2004. Při testech mrazuvzdornosti pevnost testovaných zkušebních těles neklesla pod hranici 75 % pevnosti referenčního zkušebního tělesa. U testů odolnosti proti tepelnému šoku byla situace opačná: pevnost testovaných zkušebních těles se zvýšila oproti referenčním zkušebním tělesům (tělesa připravovaná z identické reakční směsi, ale nepodrobená testům mrazuvzdornosti a odolnosti proti tepelnému šoku).



Obrázek 2: Výsledky testů odolnosti proti mrazu a tepelnému šoku těles z FBC-BA 2004³

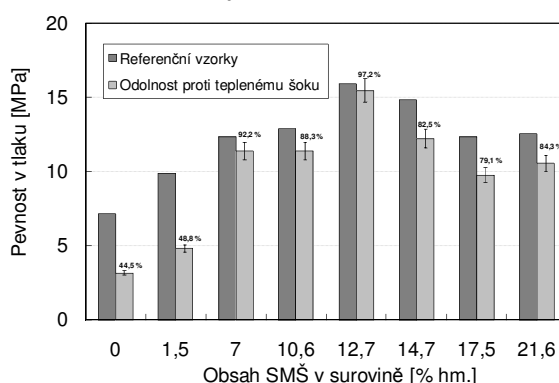
3.2. Geopolymery připravené z FBC-BA 2006

Příprava zkušebních těles ze vzorku FBC-BA 2006 byla vzhledem k extrémně rychlému tuhnutí (z důvodu vysokého obsahu CaO) obtížná. Přestože se nakonec podařilo najít vhodné podmínky přípravy zkušebních těles geopolymery s využitím přísady retardéru tuhnutí ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), tato technologie by byla pro použití v praxi nákladná. Další nevýhodou pro technickou praxi bylo rozpínání připravených těles po ztuhnutí. Protože tělesa FBC-BA 2006 měla nízkou hodnotu pevnosti v tlaku, byla pro zvýšení pevnosti připravena řada vzorků s rostoucím množstvím plniva (vysokopepní strusky SMŠ) (**obrázek 3**). Pevnost v tlaku s tímto přísadkem rostla do 12,7 % obsahu plniva, při kterém bylo dosaženo nejvyšší hodnoty pevnosti kolem 16 MPa, což je výrazně méně než u vzorku FBC-BA 2004.



Obrázek 3: Závislost pevnosti v tlaku na množství SMŚ

Zkušební tělesa testovaná na mrazuvzdornost měla po 25 cyklech neměřitelně nízkou pevnost. Nejvyšší hodnota pevnosti v tlaku vzorků podrobených testu odolnosti proti tepelnému šoku (**obrázek 4**) byla jako u srovnávacích vzorků zjištěna při 12,7% obsahu vysokopeční strusky SMŚ. Přesto došlo u všech testovaných těles podrobených střídavé změně prostředí (tedy opakovanému smršťování a rozpínání zkušebních těles) k poklesu pevnosti v porovnání s referenčními tělesy.



Obrázek 4: Srovnání pevnosti v tlaku vzorků podrobených a nepodrobených testování odolnosti proti tepelnému šoku v závislosti na obsahu SMŚ

4. Závěr

Cílem této práce bylo studium přípravy technicky aplikovatelného materiálu z ložového produktu fluidního spalování uhlí. Byla připravena zkušební tělesa geopolymery z materiálu FBC-BA, odebraného v různých obdobích (2004 a 2006), které se lišily složením paliva a v důsledku toho i množstvím přidávaného vápence. U připravených těles byly studovány a porovnány fyzikálně-mechanické vlastnosti. Byla testována pevnost v tlaku, mrazuvzdornost a odolnost proti tepelnému šoku. Ze získaných hodnot plyne, že vzorky ložového produktu měly vlivem spalování různých druhů uhlí velmi rozdílné složení a vlastnosti, a nebylo tedy možno nalézt univerzální optimální podmínky pro přípravu geopolymery. Přesto studie ukázala, že FBC-BA 2004 lze za daných podmínek bez jakékoliv tepelné aktivace použít i jako úplnou náhradu standardní geopolymerační suroviny. Zkušební tělesa připravená ze samotného FBC-BA 2004 dosahovala po 90 dnech tvrdnutí pevnosti v tlaku okolo 50 MPa, což je více než pevnost běžného betonu. Testování mrazuvzdornosti v 50 cyklech vedlo k pevnosti asi 75 % vůči referenčním tělesům, což představuje přijatelnou mrazuvzdornost běžně užívaného betonu třídy T50. Testování odolnosti proti tepelnému šoku vedlo ke zvýšení pevnosti v tlaku zkušebních těles, protože se při zvýšené teplotě urychluje geopolymerační reakce.

Z výsledků však také vyplývá, že materiál FBC-BA 2006 se pro přípravu geopolymery a jejich případné použití v praxi jeví jako nevhodný, protože během přípravy geopolymery velmi rychle tuhnul (z důvodu vysokého obsahu CaO) a při zpomalování reakce přidávkou retardérů tuhnutí by docházelo ke zvyšování výrobních nákladů, což je pro případnou průmyslovou aplikaci nepřijatelné. Ve vzorku přítomný síran vápenatý navíc patrně zhoršuje vlastnosti vzniklých geopolymery a podílí se na snižování pevnosti.

Lze tedy říci, že studovaný materiál FBC-BA 2006 a uvedené podmínky přípravy zkušebních těles se pro přípravu geopolymery jeví jako nevhodné, kdežto materiál FBC-BA 2004 má (za daných podmínek) mimořádný potenciál pro použití v technické praxi, vzhledem k tomu, že se prakticky jedná o odpad a navíc není nutno jej aktivovat.

Poděkování

Finanční podpora výzkumu byla poskytnuta Ministerstvem školství ČR, projekt č. MSM 7088352101.

Literatura

1. Hardjito D., Rangan B. V.: Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete. Research Report GC 1, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth, Australia. 2005. [cit. 2008-01-07]. Dostupné na: http://espace.lis.curtin.edu.au/archive/00000623/01/Research_Report_GC1-_2005.pdf
2. Asokan, P.; Saxena, M.; Asolekar, S. R. Coal combustion residues-environmental implications and recycling potentials. *Resources, Conservation and Recycling*. 2005, vol. 43, pp. 239-262
3. Slavík, R. et al. Preparation of geopolymer from fluidized bed combustion ash. *J. Mater. Process. Tech.* 2008, vol. 200, issue 1-3, pp. 265-270
4. M. Vondruška, V. Bednařík, J. Bobák: Produkty fluidního spalování uhlí. *Energie*, 1999, Vol. 5, No. 7-8, pp. 118-120
5. Bednařík, V., Vondruška, M.: Konduktometrické stanovení složení vodního skla. *Chemické listy*, 102, 444–446 (2008)

Preparation of geopolymer from fluidized bed combustion bottom ash

Jana Opravilová, Roman Slavík, Vratislav Bednařík, Milan Vondruška

Department of environment protection engineering, University of Tomas Bata in Zlín

Summary

The study deals with application of fluidized bed combustion bottom ash for preparation of geopolymers and monitoring of physico-chemical and mechanical properties of prepared testing solids. The influence of variable chemical composition of bottom ash on the properties of prepared geopolymeric solids is studied here as well. The results show that the quality of the prepared geopolymer depends on the chemical composition of the used sample of bottom ash. At the favorable composition of bottom ash, the compressive strength reached almost 50 MPa after 90 days of hardening.

Keywords: *Fluidized bed combustion, bottom ash, geopolymer, compressive strength, freeze-thaw resistance, wet-dry resistance.*

Odstraňování organických sloučenin křemíku z bioplynu

Alice Procházková, Karel Ciahotný, Veronika Vrbová

Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší

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

E-mail: Alice.Prochazkova@vscht.cz, tel.: +420 220 444 230

E-mail: Karel.Ciahotny@vscht.cz, tel.: +420 220 444 228

E-mail: Veronika.Vrbova@vscht.cz, tel.: +420 220 444 230

Souhrn

Anaerobním rozkladem organického materiálu vzniká jako jeden z produktů bioplyn, jehož hlavními složkami jsou metan a oxid uhličitý v různých poměrech, dle podmínek methanizace a kvality substrátu. Kromě toho obsahuje bioplyn obvykle celou řadu dalších látek, z nichž mnohé působí problémy při jeho energetickém využití. Mezi takovéto látky se řadí především organokřemičité sloučeniny, z nichž největší pozornost je věnována nízkomolekulárním siloxanům. Původ křemíku v bioplynu je zapotřebí hledat především u běžně užívaných materiálů, které se mohou dostat do splaškových odpadních vod. Těmito materiály jsou především látky nazývané společným komerčním názvem silikony.

Bioplyn z bioplynových stanic na ČOV a některých skládek odpadů je používán k výrobě tepla nebo současné výrobě tepla a elektřiny (kogenerace). Na životnost plynových motorů spalujících bioplyn má negativní vliv přítomnost organických sloučenin křemíku. Při spalování bioplynu ve spalovacích motorech kogeneračních jednotek vzniká oxidací siloxanů oxid křemičitý v podobě velmi jemného prášku, který se usazuje na stěnách spalovacích prostor motorů a dostává se také do mazacího oleje a tím zhoršuje jeho mazací vlastnosti. Po určité době provozu může dojít k zadření některého z válců motoru s možnými nepříjemnými důsledky vedoucími až ke zničení motoru vlivem mechanického poškození bloku.

Pro zajištění spolehlivého provozu kogeneračních jednotek na bioplyn produkováný z čistírenských kalů je proto nutné instalovat technologii odstraňování siloxanů z bioplynu. Vhodnou metodou čištění bioplynu od organických sloučenin křemíku je adsorpce. Výzkum prováděný v této oblasti na našem pracovišti je z toho důvodu zaměřen na testování vhodných adsorpčních materiálů pro zachycování siloxanů.

Klíčová slova: bioplyn, siloxany, kogenerační jednotky, adsorpce.

Úvod

Bioplyn vzniká anaerobní methanovou fermentací organických materiálů. Methanizace je soubor procesů, při nichž směsná kultura mikroorganismů postupně rozkládá biologicky rozložitelnou hmotu bez přístupu vzduchu. Konečnými produkty jsou vzniklá biomasa, plyny metan, oxid uhličitý, vodík, dusík, sulfan a nerozložený zbytek organické hmoty, který je z hlediska hygienického a senzorického nezávadný pro prostředí (je již stabilizován). Methanová fermentace je soubor několika na sebe navazujících procesů, na kterých se podílí několik základních skupin anaerobních mikroorganismů. Produkt jedné skupiny mikroorganismů se stává substrátem skupiny druhé a proto výpadek jedné skupiny může způsobovat poruchy v celém systému.

Bioplyn je svým chemickým složením jednoduchým i komplikovaným systémem současně. Jednoduché je vždy majoritní složení bioplynu, jedná se prakticky o binární směs metanu a oxidu uhličitého v různých poměrech podle podmínek methanizace a podle kvality vstupního substrátu. Velmi komplikované je ale složení stopových příměsí v bioplynech¹. V bioplynech bylo identifikováno více než 140 látek, které dosahují celkové koncentrace až 2 000 mg/m³ (0,15 % obj.)².

Bioplyn obsahuje celkem vysoké množství methanu, což ho řadí mezi ušlechtilé zdroje energie. V současné době se bioplyn spaluje převážně ve spalovacích motorech nebo turbínách, získaná energie je nejčastěji použita k výrobě elektrické energie a tepla. Většina významných skládek odpadů a mnoho čističek odpadních vod je vybavena kogeneračními jednotkami. Motorům ale způsobují problémy sulfan nebo organokřemičité látky, které jsou obsažené v bioplynu. Za nejvíce problematické se považují nízkomolekulární siloxany. Při spalování bioplynu ve spalovacích motorech kogeneračních jednotek vzniká oxidací siloxanů oxid křemičitý, který se usazuje na hlavách válců a stěnách ventilů, dostává se také do mazacího oleje a tím zhoršuje jeho mazací vlastnosti. Po určité době provozu může dojít k zadření některého z válců motoru s možnými nepříjemnými důsledky vedoucími až ke zničení motoru vlivem mechanického poškození bloku motoru. Kromě toho se v provozní praxi využití bioplynu k energetickým účelům objevují také korozní problémy spalínového traktu, způsobené přítomností vyšších koncentrací sulfanu. Spalováním sulfanu vznikají oxid siřičitý a sírový, který vytváří kyselinu sírovou napadající běžné kovové součásti spalínového traktu. Kyselina sírová také zhoršuje mazací vlastnosti motorového oleje, do kterého se rovněž dostává³.

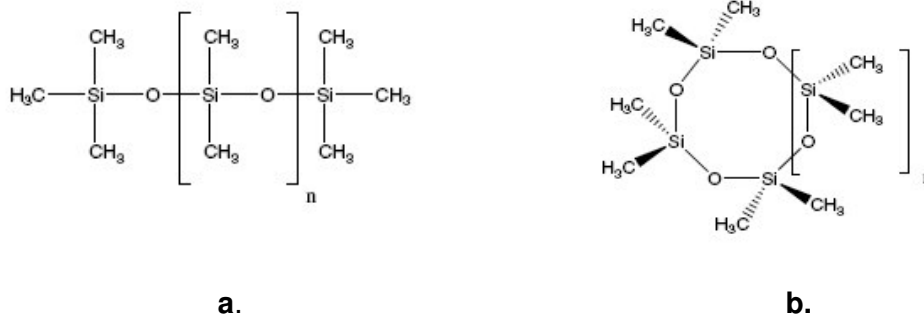
Bioplyn z čisticích stanic odpadních vod a ze skládek odpadů se nově zkouší spalovat v turbínách. Začínají se používat i turbíny menších velikostí, tj. mikroturbíny a miniturbíny. Turbínám nevadí v provozu bioplyn s relativně vysokým obsahem sulfanu. Další výhodou turbín oproti motorům je schopnost přizpůsobit se širokým rozsahům obsahu methanu v bioplynu. Turbíny jsou bohužel finančně náročná zařízení, proto především z ekonomického hlediska jsou upřednostňovány spalovací motory před turbínami.

Teoretická část

Svou pozornost na sebe upoutal křemík v bioplynu až tehdy, kdy se v motorových spalovacích prostorech začaly objevovat nánosy SiO_2 . Příčinou těchto problémů jsou běžně používané látky, které lze označit společným komerčním názvem – silikony. Mezi tyto látky se řadí například silikonové oleje, mazací tuky, gely nebo pryže. Největším producentem „organického křemíku“ jsou však silanizační avivážní prostředky.

Koncentrace siloxanů v bioplynu závisí na obsahu křemíku v biomase, ze které bioplyn vzniká. Obvyklé obsahy siloxanů v bioplynu produkovaném z čistírenských kalů se pohybují v jednotkách, maximálně desítkách mg/m^3 .

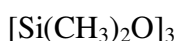
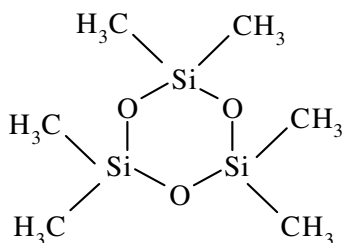
Obrázek 1 znázorňuje strukturu siloxanů, která může být lineární (1a) nebo cyklická (1b). Nomenklatura vychází z dimethylsiloxanové strukturní jednotky: **Sil**(icon) + **ox**(ygen) + (meth)**ane** (viz. Obrázek 1)⁴.



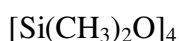
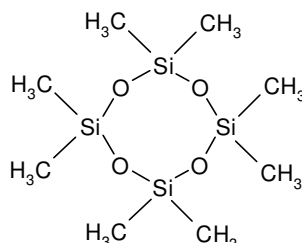
Obrázek 1: Struktura siloxanů: a – lineární, b – cyklická.

V bioplynech byly zatím prokázány jen cyklické siloxany se 3, 4 a 5 stavebními jednotkami $-\text{SiO}-$. Jedná se o látky s body varu v rozmezí 130 – 210 °C.

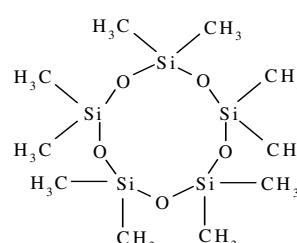
Hexamethylcyklotrisiloxan:	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_3$, bod tání: 64,5 °C,	bod varu: 134 °C.
Oktamethylcyklotetrasiloxan:	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_4$, bod tání: 17,4 °C,	bod varu: 171,2 °C.
Dekamethylcyklopentasiloxan:	$[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_5$, bod tání: 38 °C,	bod varu: 210 °C.



hexamethylcyklotrisiloxan



oktamethylcyklotetrasiloxan



dekamethylcyklopentasiloxan

Přítomnost organických sloučenin křemíku v bioplynu má negativní vliv na životnost plynových motorů spalujících bioplyn. Při spalování bioplynu ve spalovacích motorech kogeneračních jednotek vzniká oxidací siloxanů oxid křemičitý, který se usazuje především na hlavách válců a na stěnách pístů a dostává se také do mazacího oleje, čímž zhoršuje jeho mazací vlastnosti. Po určité době provozu může dojít k zadření některého z válců motoru s možnými nepříjemnými důsledky vedoucími někdy až ke zničení motoru vlivem mechanického poškození bloku motoru⁵.

Následující fotografie jasně ilustrují nánosy SiO_2 ve spalovacích částech motoru.



Obrázek 2: Usazování SiO_2 na povrchu pístu ve spalovacích prostorech motoru v podobě pevné krusty.

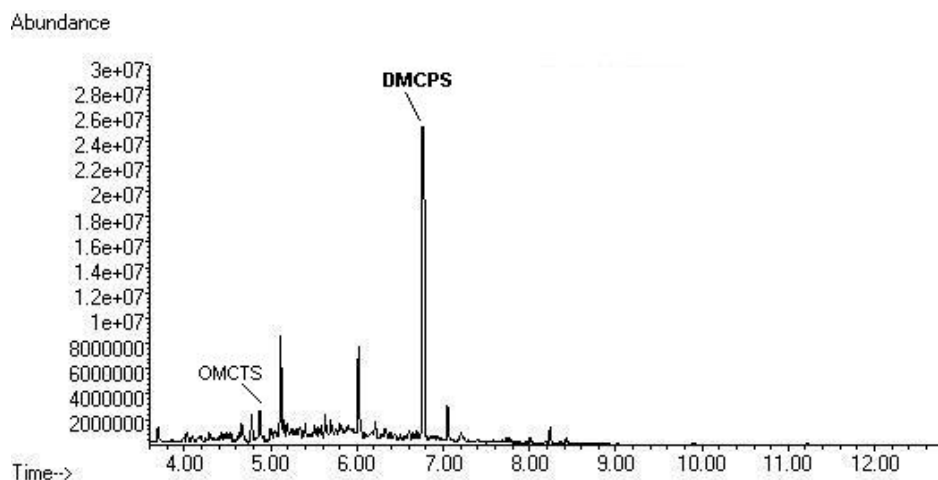


Obrázek 3: Oxid křemičitý usazený na zapalovací svíče.

Stanovení organicky vázaného křemíku v bioplynu je velmi nákladná analýza, vyžadující pro rozdělení a identifikaci látek drahou instrumentální technikou (GC-MS). Jako nejvhodnější metoda k odběru vzorků bioplynu a jeho následné analýze je v literatuře doporučována absorpce do vhodného rozpouštědla, nejčastěji do n-hexanu. Aby nedocházelo během sorpce vzorku bioplynu do rozpouštědla k jeho nadměrnému odpařování, je nutné během odběru absorbér s rozpouštědlem chladit. Absorpční roztok, který obsahuje zachycené organické sloučeniny křemíku, je pak následně analyzován metodou plynové chromatografie s hmotnostním detektorem, která umožňuje identifikaci jednotlivých organokřemičitých sloučenin a stanovení jejich koncentrací v absorpčním roztoku. Z těchto údajů je pak možné vypočítat koncentrace jednotlivých organokřemičitých sloučenin v bioplynu⁶.

Na ÚČOV v Praze Bubenči došlo k poškození motoru vlivem SiO₂, proto se provádí pravidelné sledování obsahu siloxanů v bioplynu.

Obrázek 4 představuje chromatogram vzorku bioplynu z ČOV v Praze Bubenči. Vzorek byl odebrán na vstupu bioplynu do adsorpčních jednotek, kde dochází k odstranění siloxanů.



Obrázek 4: Chromatografický záznam vzorku bioplynu.

Možným způsobem odstraňování organických sloučenin křemíku z bioplynu je jejich adsorpce na vhodných adsorpčních materiálech. V úvahu přichází použití aktivního uhlí nebo eventuálně silikagelu. Výhodou použití aktivního uhlí je možnost současného odstraňování sulfanu, který je nežádoucí pro své korozivní účinky. V případě silikagelu se jedná o látku chemicky příbuznou siloxanům. Jeho nevýhodou je značná sorpce vodní páry (používá se k sušení). Výhodou může být skutečnost, že nezachytává uhlovodíky, a tedy nesnižuje výhřevnost bioplynu.



Obrázek 5, 6: Adsorpční jednotky na ÚČOV Praha- Bubeneč.

Experimentální část

Cílem testování bylo najít vhodný adsorpční materiál pro odstraňování organických sloučenin křemíku, které jsou problematické z hlediska dalšího využití bioplynu. Jako adsorptiv byl použit jeden zástupce organokřemičitých sloučenin a sice dekamethylcyklopentasiloxan, jelikož se v bioplynu objevuje v nejvyšší koncentraci. Byly testovány celkem 3 adsorbenty. Jedná se o:

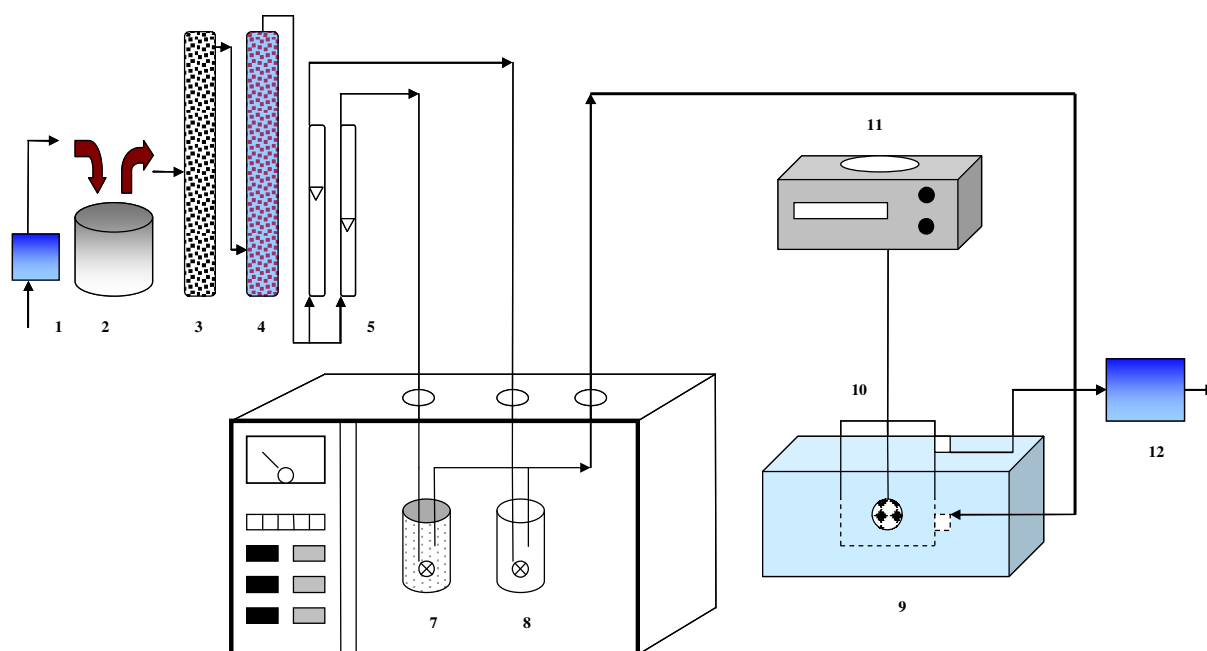
- Trockenperlen H - adsorbent na bázi silikagelu
- AP 4-60 – aktivní uhlí
- Silcarbon SC 40 – aktivní uhlí

Adsorpce byla prováděna na laboratorní testovací aparatuře, která umožňuje měření adsorpčních kapacit vybraných adsorpčních materiálů. Měření probíhalo při teplotě 20 °C. Vzduch, který je čerpán čerpadlem do aparatury, je nejprve zbaven vzdušné vlhkosti kondenzací ve vymrazovací trubici. Druhým stupněm sušení je adsorpce vodní páry na silikagelu a na molekulovém sítu. Vysušený vzduch je veden přes rotametry, kde jsou nastaveny různé průtoky, které odpovídají příslušným relativním tlakům. Průtoky jsou za rotametry rozděleny do dvou proudů. Jeden prochází přes promývací lahev se skleněnými kuličkami a druhý proud vede do promývací lahve naplněné kapalinou, kde dochází k nasycení plynu touto kapalinou. Za promývacími lahvemi dochází ke smísení obou proudů. Obě promývací lahve jsou umístěny v termostatu, který umožňuje testování i při vyšších teplotách, než je laboratorní. Nasycený vzduch je veden kolem testovaného adsorpčního materiálu, který je zavěšen ve speciálním košíčku na digitálních vahách. Vlivem adsorpce příslušné látky dojde ke zvyšování hmotnosti adsorbentu až do dosažení konstantní hmotnosti, která odpovídá příslušné koncentraci látky v plynu.

Měření probíhalo při různých relativních tlacích. Relativní tlak par siloxanu představuje jeho parciální tlak vztažený ke tlaku sytých par siloxanu při dané teplotě.

$$p_r = \frac{p_i}{p_s} \quad [-], \text{ kde } p_r \text{ je relativní tlak } [-], p_i \text{ je parciální tlak [Pa] a } p_s \text{ je tlak sytých par}$$

siloxanu při dané teplotě [Pa].



Legenda:

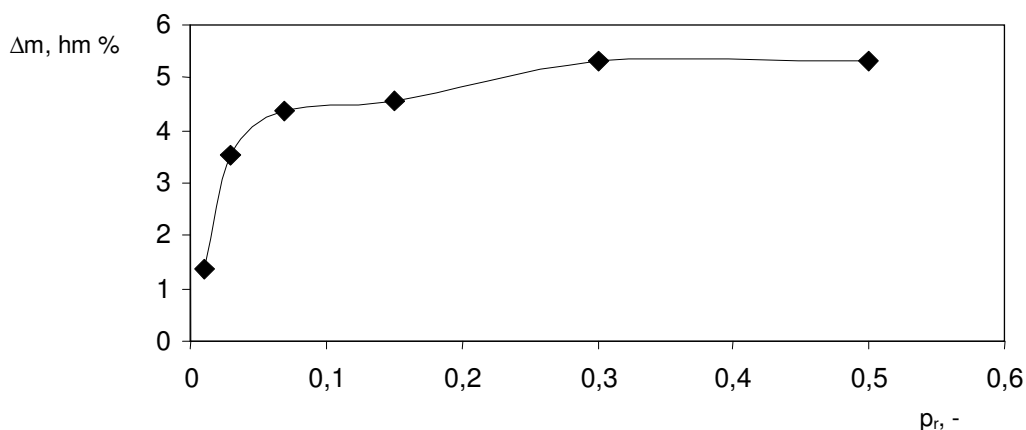
1-čerpadlo, 2-vymrazovací láhev, 3...olekulové síto, 4-silikagel, 5-rotametry, 6-termostat, 7-promývačka se skleněnými kuličkami, 8-promývačka se siloxany, 9-vodní lázeň, 10-košíček s adsorbentem, 11- digitální váhy GX-200, 12-čerpadlo

Obrázek 7: Laboratorní testovací aparatura.

Výsledky a diskuze

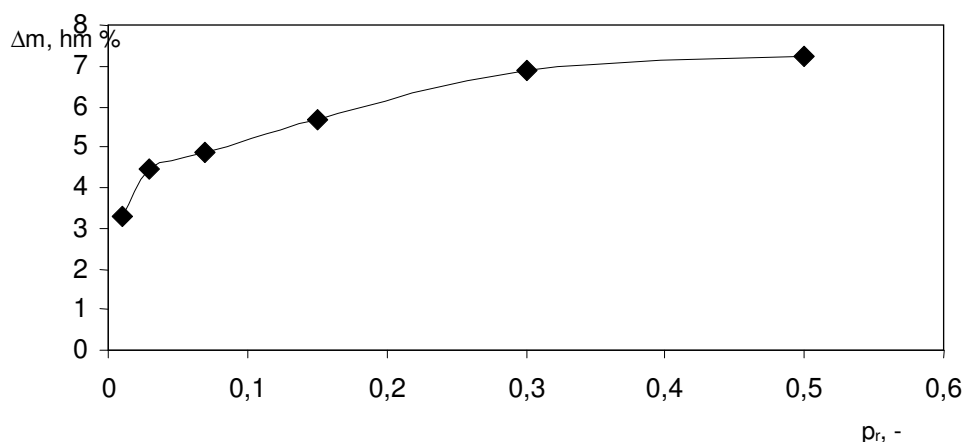
Prozatím byly testovány 3 adsorbenty a vyhodnoceny jejich adsorpční izotermy, které názorně ilustrují následující grafy, kde p_r na ose x představuje relativní tlak adsorptivu a na ose y je uveden přírůstek hmotnosti naadsorbované látky v hmotnostních procentech.

Při testování aktivního uhlí Silcarbon SC 40 bylo zjištěno, že maximální naadsorbované množství dosahuje necelých 6 hm. %, nejvyšší nárůst je znatelný při nižších hodnotách relativního tlaku.



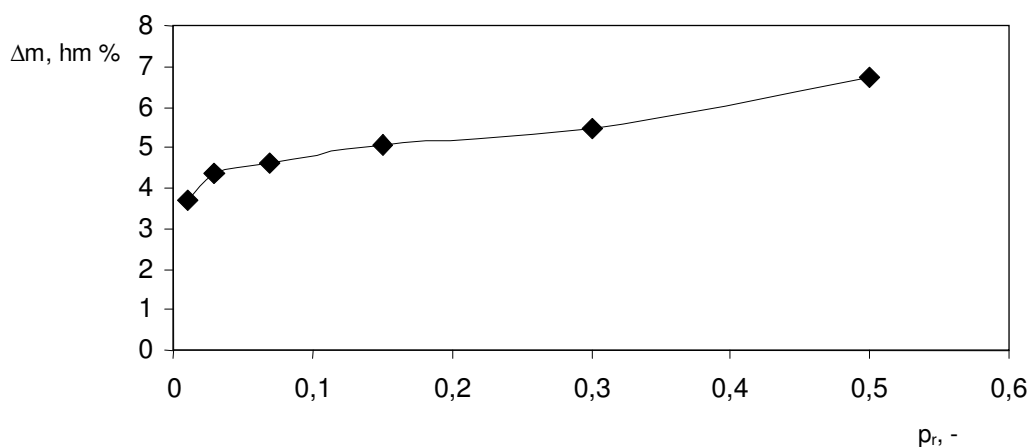
Graf 1: Graf adsorpční izotermu dekamethylcyklopentasiloxanu na adsorbentu SC 40.

V případě testování aktivního uhlí AP 4-60 dosahovalo adsorbované množství více než 7 hm. %.



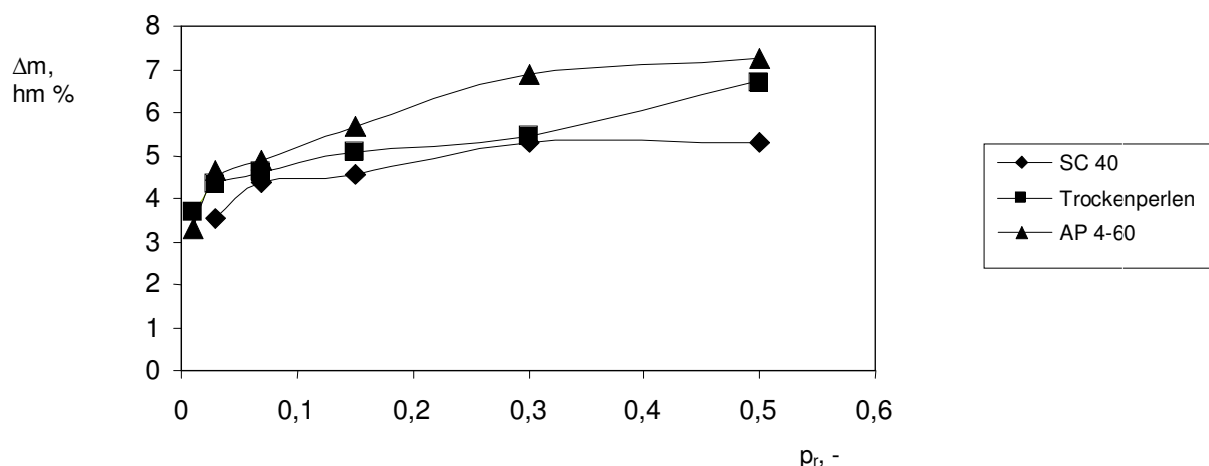
Graf 2: Graf adsorpční izotermy dekamethylcyklopentasiloxanu na adsorbentu AP 4-60.

Silikagel Trockenperlen svou adsorpční kapacitou příliš nevyniká.



Graf 3: Graf adsorpční izotermy dekamethylcyklopentasiloxanu na adsorbentu Trockenperlen.

Následující celkový graf adsorpčních izoterm vypočítá o tom, že testované adsorbenty nevykazují příliš vysoké adsorpční kapacity pro organokřemičité sloučeniny, hodnoty naadsorbovaného množství se pohybují v rozmezích 5 – 8 hm. %.



Graf 4: Adsorpční izotermy dekamethylcyklopentasiloxanu všech testovaných adsorbentů.

Závěr

Při spalování bioplynu je nežádoucí přítomnost organokřemičitých látek, které způsobují velké problémy spalovacím motorům a dalším spalovacím zařízením. Pro zajištění spolehlivého provozu kogeneračních jednotek na bioplyn produkovaný z čistírenských kalů je proto velmi vhodné instalovat technologii odstraňování siloxanů. Účinnou metodou čištění plynu je adsorpce, kdy jsou nežádoucí látky adsorbovány na povrchu vhodného pevného sorbentu. Adsorpční jednotka pro záchyt organokřemičitých sloučenin je v provozu prozatím jen krátce na ÚČOV v Praze v Bubenči. Jako adsorbent je zde použito aktivní uhlí, které ovšem nevykazuje příliš vysoké adsorpční kapacity pro záchyt siloxanů. První zkušenosti z provozu této jednotky ukazují, že bude nutná optimalizace provozu adsorpční jednotky, aby se náklady na provoz jednotky udržely na rozumné úrovni.

Jelikož je a bude přítomnost organokřemičitých látek v bioplynu způsobovat velké problémy při následném využití plynu, jsou v současné době v laboratorním měřítku testovány další druhy adsorpčních materiálů, které by bylo možné následně využít i v průmyslovém měřítku.

Literatura

1. Straka F.: Bioplyn, Gas, druhé rozšířené vydání, Praha 2006.
2. Schweigkofler M., Niessner R.: J. Hazard. Mater. B83, 183 (2001).
3. Procházková A., Ciahotný K.: *Konference Energetika a biomasa, Praha, 19. - 20 .2. 2008*, Sborník přednášek , str. 151.
4. Dewil R., Appels L., Baeyens J.: *Energy Convers Manage* 47, 1711 (2006).
5. Vodrážka S., Ciahotný K., Brandejsová E.: *Mezinárodní konference Bioplyn 2007, České Budějovice, 4. – 5. 4. 2007*, Sborník přednášek na CD.
6. Procházková A., Ciahotný K.: *Mezinárodní konference Bioplyn 2008, České Budějovice, 8.- 9. 4. 2008*, Sborník přednášek na CD.

Removal of silicon organic compounds from biogas

Alice Prochazkova, Karel Ciahotny, Veronika Vrbova

Department of gas, coke and air protection, Institut of Chemical Technology, Prague

Summary

Biogas produced by anaerobic decomposition of organic compounds contains besides main components (like CH₄ and CO₂), also components which often complicate its following using. Such components are first of all low molecular siloxanes. Biogas from sewage treatment plants is burned in internal combustion engines of cogeneration units. Siloxanes from biogas are oxidated into silicium dioxide, whose deposits on the walls of cylinders have a negative effect on the service life of internal combustion engines.

For an effective elimination of the negative impacts of siloxanes is suitable used adsorption. In the Department of gas, coke and air protection at Institut of Chemical Technology in Prague are tested a lot of adsorption materials for removing of siloxanes from biogas.

Keywords: *biogas, siloxanes, cogeneration units, adsorption.*

Petelýza, chemická recyklace PET lahví

Václav Veselý, Jiří Hanika, Jiří Drahoš

Ústav chemických procesů, AV ČR, v. v. i;

Rozvojová 135, 165 02 Praha 6 – Suchbát

E-mail: vesely@icpf.cas.cz

Souhrn

PET láhve se třídí a následně se drtí. Tato drť obsahuje vedle PET i PE, PVC, papír, lepidla, zbytky nápojů a minerální nečistoty. Samotný PET bývá polymerem glykolu a diglykolu s kyselinou tereftalovou a isoftalovou.

Navrhovaná technologie spočívá v krystalizaci PET drtě při teplotě 255 °C. Přitom se volatilní látky odpaří a PVC se rozloží. Vzniklý krystalický PET se drtí na malé částice a pak se podrobí basické hydrolýze při atmosférickém tlaku. Do hydrolýzy se přidává vedle roztoku louhu i glykol. Varem se odstraní voda a vznikne suspenze sodné soli kyseliny tereftalové a glykolu. Suspenze se dělí odstředěním a filtrovaný glykol se vakuově destiluje. Destilační produkt je čistý glykol.

Krystaly soli kyseliny tereftalové se rozpustí ve vodě, přidává se sorbent na bazi uhlíku (Chezacarb) a roztok se filtruje. Tím se zbaví PE a nečistot. Z roztoku se elektrolýzou oddělí čistá sůl kyseliny tereftalové. Roztok glykolu se vrací do hydrolýzy. Kyselina tereftalová se sráží minerální kyselinou. Následně se promývá a suší. Filtrát se elektrolýzou dělí na louh a kyselinu. Louh se vrací do hydrolýzy a kyselina se používá ke srážení.

Produktem je kyselina tereftalová a glykol ve kvalitě „polymer grade“. Odpadem je část promývacích vod, destilační zbytek po regeneraci glykolu a filtrační koláč po filtraci roztoku tereftalátu.

Klíčová slova: Chemická recyklace, polyetylantereftalát, etylenglykol, kyselina tereftalová, membránová elektrolýza, alkalická hydrolýza

Úvod

Cílem projektu je vytvořit ekonomický model recyklace polyetylantereftalátu, který ukáže, zda navrhovaný technologický proces bude rentabilní. Je proto nezbytné znát nutné technologické kroky vedoucí od drtě PET ke kyselině tereftalové a glykolu.

Je zřejmé, že záleží na ceně vstupních surovin, energií, technických prostředků a také na ceně výstupních produktů a na nákladech, které musíme vynaložit na odstranění druhotných odpadů. Při volbě a realizaci technologie budou dominantní položkou právě provozní náklady a realizované tržby. Tomu pak odpovídá obecně použití nejlacinější suroviny, její přepracování na nejdražší zboží při minimální spotřebě lidské práce a s minimem vzniklých odpadů.

Navrhovaná technologie

Vstupní surovinou do technologie je netříděná drť vzniklá z lahví. Ta obsahuje kolem 15 % nečistot. Nečistotami jsou víčka (PE, PP), etikety a nápisy spolu s lepidlem (barvy, PVC, papír), zbytky nápojů (cukry a minerály), vlhkost a pak kontaminace z logistického zacházení.

Výsledným produktem jsou kyselina tereftalová a etylenglykol ve kvalitě „polymer grade“. Ceny těchto komodit jsou známy.

Odpady zahrnují promývací vody, destilační zbytek po regeneraci glykolu a filtrační zbytky po rozpouštění alkalické soli kyseliny tereftalové ve vodě. Speciálním druhem odpadů

jsou odplyny vznikající při krystalizaci surového PETu. Tyto odplyny jsou katalyticky spalovány a spaliny odcházejí do ovzduší.

Navrhovaná technologie je v laboratoři ověřená jako násadová s možností semikontinualizace s odpovídajícím způsobem řízení provozu.

Předkládanou technologii tvoří následující kroky:

- a) Krystalizace surové drtě.
- b) Basická hydrolýza louhem v přebytku etylenglykolu^{1,2,3,4}
- c) Separace krystalů tereftalátu sodného
- d) Rozpouštění filtračního koláče tereftalátu v destilované vodě a separace mechanických nečistot
- e) Elektrolytické vylučování kyseliny tereftalové^{5,6}
- f) Promývání a finalizace kyseliny tereftalové
- g) Vakuová destilace filtrátu znečištěného glykolu

Laboratorní ověření technologie

Surový drcený PET je v amorfní formě, zahřátím na teplotu kolem 250 °C se převede do krystalické formy. Takto získaný krystalický PET se snadno drtí na malé částice. Jedná se o kinetický děj a potřebná doba ohřevu, nutná k rekrystalizaci je kolem 80 minut. Podmínky jsou dány stupněm krystalinity. Ta se měří změnou hustoty. Takto získaný krystalický PET lze snadno drtit na částice požadovaných rozměrů (dostačující je velikost částic 1 mm). Krystalizací se zároveň odstraní těkavé látky a rozloží se přítomné PVC⁷. Vzniklý odplyn se katalyticky spaluje.

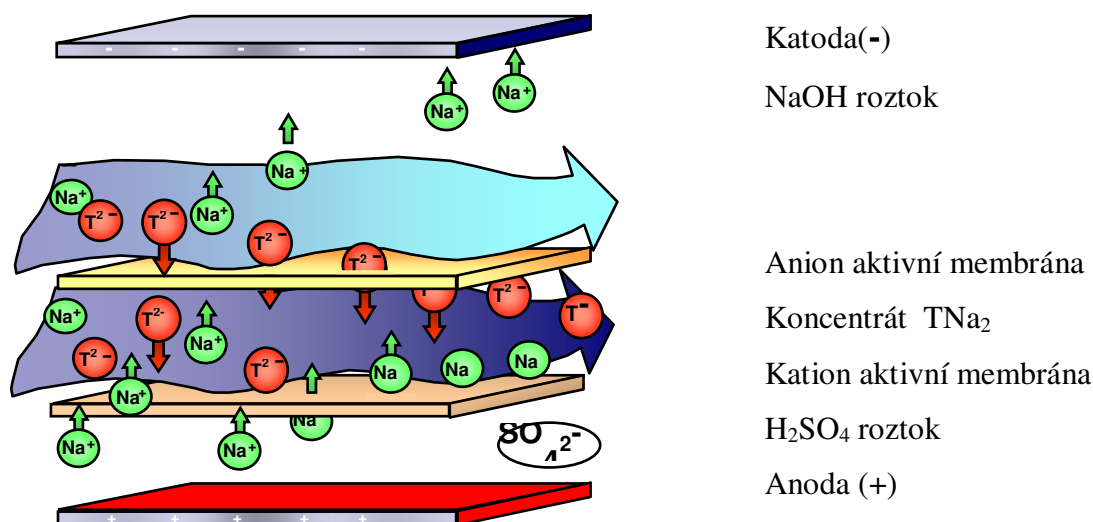
Jemný drcený PET se vloží do míchané sulfonační baňky a přidá se 1,1 mol přebytek louhu sodného ve formě roztoku. K této suspenzi se přidává ještě čistý glykol. Tato suspenze se uvede k varu a postupně se oddestilovává voda. Rychlost destilace je volena tak, aby doba destilace trvala 2 hodiny. Destilací se postupně mění teplota a probíhá štěpení polyetylentereftalátu na sodnou sůl kyseliny tereftalové a glykol. Po oddestilování vody je ukončena i hydrolýza a vznikne suspenze sodné soli v glykolu.

Při této hydrolýze dochází i k separaci kyseliny isoftalové, respektive sodné soli kyseliny isoftalové. Ta je v glykolu řádově rozpustnější, a proto je v něm obsažena. Filtrací se oddělí krystaly sodné soli kyseliny tereftalové a spolu s nimi jsou ve filtračním koláči i zbytky nehydrolyzovaných plastů z víček, papír z etiket a mechanické nečistoty včetně zbytků po zahřívání PVC a cukrů.

Filtrační koláč je ovlhčen navíc surovým glykolem. Ten se rozmíchá v destilované vodě a pak se přidá aktivní uhlí. Aktivní uhlí váže nečistoty a dojde k odbarvení roztoku. Filtrací se odloučí nerozpustný zbytek a sorbent, který lze likvidovat spalováním.

Filtrovaný roztok je nastříkáván do katodového prostoru membránového elektrolyzéru. Schéma je uvedeno na obrázku 1. Na katodě probíhá reakce, kterou můžeme psát:





Obrázek 1: Schéma uspořádání membránové elektrolýzy roztoku tereftalátu sodného.

Účinkem elektrického proudu se přes anion aktivní membránu transportuje anion tereftalátu do zahušťovací komory, kde se sodným kationem dává čistou sůl kyseliny tereftalové.

Do anodového prostoru se přivádí roztok síranu sodného. Sodný kationt se transportuje přes kation aktivní membránu do zahušťovací komory. Reakci na anodě můžeme psát:



Síranový anion na anodě reaguje s vodou a dává kyselinu sírovou. Ta se odvádí spolu se zahuštěným roztokem tereftalátu do směšovací komory, ve které se sráží nerozpustná kyselina tereftalová. Ta se odpouští ve formě suspenze a filtrací se separuje čistá kyselina tereftalová. Po promytí destilovanou vodou se kyselina suší a desintegruje.

První filtrát ze separace kyseliny tereftalové obsahuje síran sodný. Roztok se vrací zpět jako anolyt do elektrodialyzéru. Slouží jako zdroj sodných iontů při separaci tereftalátu. V katodovém prostoru vzniká vodný roztok louhu sodného a v roztoku je ještě glykol z ovlhčení krystalů tereftalátu sodného. Tento roztok se zahustí odpařením vody a vrací se jako roztok louhu a glykolu do hydrolýzy. Destilovaná voda se používá na rozpouštění krystalů sodné soli kyseliny tereftalové.

Surový glykol se destiluje ve vakuové koloně při teplotě 150 °C a tlaku 50 torr. Destilovaný glykol je pak použit jednak do hydrolýzy a zbytek destilátu je druhým žádaným produktem. Destilační zbytek je kapalný odpad a lze jej likvidovat spalováním.

Ověřili jsme pět recyklů katolytu a sledovali jsme kvalitu kyseliny tereftalové. Analýzu jsme prováděli plynovou a kapalinovou chromatografií, titrací a obsah kovů jsme sledovali metodou AAS. V současné době provádíme koloristické hodnocení bělosti. Výsledky analýz potvrdily, že kvalita produktů odpovídá kvalitě „Polymer grade“. Byly postaveny klíčové aparáty technologie na zpracování 1 kg PET za hodinu. Vyhodnocují se energetické a materiálové bilance pro studii proveditelnosti poloprovozu o kapacitě 100 kg PET za hodinu. Připravujeme studii o porovnání recyklačních technologií PET a jejich ekonomickém smyslu.

Závěr

Navrhovaný způsob chemické recyklace dává předpoklad zpracování drceného netříděného polyetylentereftalátu na kyselinu tereftalovou a etylenglykol, a to ve kvalitě

potřebné pro další polykondenzaci. Technologický postup byl laboratorně ověřen, přičemž zde klíčové aparáty měly hodinovou kapacitu odpovídající zpracování 1 kg surového PETu. Získané experimentální výsledky jsou podkladem k materiálové a energetické bilanci pro vypracování ekonomického modelu poloprovozu o kapacitě 100 kg/hod.

Poděkování

Projekt byl řešen za podpory grantu MPO v programu Impuls, ev.č. FI-IM4/096, Ministerstva průmyslu a obchodu ČR.

Literatura

1. Božek F., Urban R., Zemánek Z.: *Recyklace*. 1.vyd. Pustiměř: Moraviatisk, s.86-87. ISBN 80-238-9919-8.
2. Karayannidis G. P., Chatziavgoustis A. P., Achilias D. S.: *Advences in Polymer Technology*, **21**, 250 (2002)
3. Oku A., Hu L., Yamada E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 589 (1997)
4. D. Pastuj D., T. Sychaj T.: *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **36**, 1373 (1997)
5. Bortin R. V.: *US Patent 4092230*
6. Hang-Duk R., Dongmok B.: *US Patent 6031128*
7. Tetsutaro Y.: *Polymer Degradation and Stability*, **86**, 541 (2004)

Petelyse, chemical recycling of PET bottles

Václav Veselý, Jiří Hanika, Jiří Drahoš

Ústav chemických procesů, AV ČR, v. v. i.

E-mail: vesely@icpf.cas.cz

Summary

PET bottles are separated and subsequently crushed into flakes. Except for PET, these flakes contain PE, PVC, paper, adhesives, beverages remainders and mineral impurities. PET itself usually is a glycol and terephthalic and isophthalic acid polymer.

The suggested method consists in PET flakes crystallization at 255 °C. In the meantime, volatile substances evaporate and PVC disintegrates. Formed crystalline PET is crushed into small particles and then is subject to the basic hydrolysis at an atmospheric pressure. In addition to lye solution, glycol is added in the hydrolysis. Water is eliminated by boiling, which gives rise to suspension of sodium salt of terephthalic acid and glycol. The suspension is skimmed and the filtered glycol is vacuum distilled. Pure glycol is then the distillation product.

Crystals are dissolved in water and the solution is filtered, which eliminates PE and impurities. Electrolysis removes pure terephthalic acid salt from the solution. Glycol solution is returned to the hydrolysis. Terephthalic acid is precipitated by a mineral acid. Subsequently, it is washed and dried. The filtrate is separated through electrolysis to lye and acid. The lye gets back to the hydrolysis and the acid is used for precipitation.

Terephthalic acid and glycol are products in a "polymer grade" quality. The waste is a part of washing waters, destillation remainders after glycol regeneration and a filter cake after the terephthalate solution filtration.

Keywords: Chemical recycling, PET, basic hydrolysis, membrane electrolysis, terephthalic acid, glycol

Podpora atenuace a vedlejší produkty z potravinářského průmyslu

Lenka Wimmerová^a, Jan Němeček^b

^aDekonta, a. s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy,
e-mail: wimmerova@dekonta.cz

^bEnacon, s. r. o., Krčská 16/23, 140 00 Praha 4,
e-mail: nemecek@enacon.cz

Souhrn

Cílem příspěvku je informovat odbornou veřejnost o možnostech použití vedlejších produktů z potravinářské výroby (syrovátka, řepná melasa a lihovarské výpalky) pro podporu atenuačních procesů. Experimentální práce ověřující možnost využití výše uvedených produktů pro podporu biologické reduktivní dechlorace chlorovaných uhlovodíků v satureované zóně byly prováděny jak v laboratorním měřítku, tak ve čtvrtprovozním a poloprovozním uspořádání. S ohledem na skutečnost, že vysoká efektivita aplikace vedlejších potravinářských produktů (zejména syrovátky) pro podporu anaerobní biodegradace chlorovaných ethylenů byla v sanační praxi již v minulých letech na území České republiky prokázána, je příspěvek zaměřen zejména na posouzení vhodnosti aplikace těchto produktů do kontaminovaného horninového prostředí. Na základě výsledků provedených experimentálních prací je možné konstatovat, že byla prokázána vhodnost všech testovaných vedlejších potravinářských produktů pro podporu atenuačních procesů. Tyto substráty tak představují alternativu komerčním produktům nabízeným na trhu.

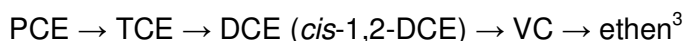
Klíčová slova: podpora atenuace, biologická reduktivní dechlorace, syrovátka, řepná melasa, lihovarské výpalky

Úvod

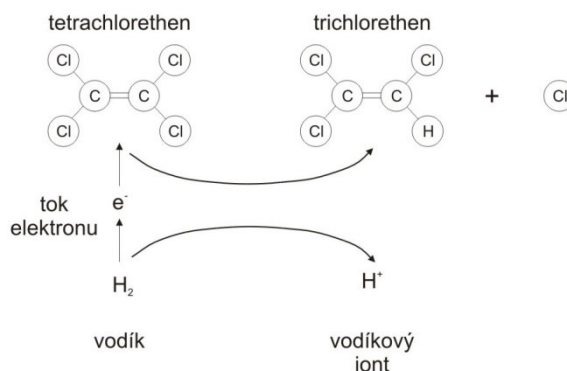
Podporovaná atenuace je obměnou monitorované přirozené atenuace a je tedy založena na stejných biologických, chemických a fyzikálních procesech. Protože ve většině případů mají největší význam pro eliminaci polutantů biologické pochody, lze obecně konstatovat, že podpora spočívá především v optimalizaci podmínek pro biodegradaci. Z této skutečnosti však zároveň vyplývá, že podporu atenuačních pochodů nelze samozřejmě využívat na lokalitách s nepříznivými podmínkami pro průběh těchto pochodů. Například na lokalitách, kde jsou potlačeny mikrobiální procesy toxicitou polutantů, nebo tam, kde podpora nemůže zaručit potřebnou rychlost odbourávání či transformace polutantů¹.

Biologická reduktivní dechlorace je metoda založená na anaerobní biodegradaci chlorovaných látek. Používá se pro sanaci chlorovaných alifatických uhlovodíků, zejména chlorovaných ethylenů. Hlavním mechanismem procesu je tzv. dehalorespirace, některými autory nazývaná také jako chlororespirace². Její princip je založen na reakci, při které je chlorované rozpouštědlo akceptorem elektronu a atom chloru v jeho molekule nahrazen atomem vodíku. Vodík se v horninovém prostředí vytváří fermentací mnoha druhů organických látek, včetně ropných uhlovodíků nebo přírodních organických látek. Při podporované atenuaci pak vodík vzniká fermentací dodaného substrátu (např. vybraného vedlejšího potravinářského produktu).

Obrázek 1 znázorňuje reduktivní dechloraci perchlorethylenu (PCE) na trichlorethylen (TCE) za vzniku vodíkového a chloridového iontu. Obdobné reakce probíhají při redukci jednotlivých izomerů dichlorethylenu (DCE) na vinylchlorid (VC) a VC na ethen. K reduktivní dechloraci obecně tedy dochází následující sekvenční reakcí:



Na základě reakční kinetiky a analýz terénních dat je halorespirace pravděpodobně hlavním mechanismem přirozené atenuace chlorovaných rozpouštědel na mnoha lokalitách. Aby však tento proces probíhal, musí být splněny podmínky anaerobního prostředí s nízkým oxidačně-redukčním potenciálem, musí být zajištěna přítomnost chlorovaných rozpouštědel podléhajících halorespiraci a dostatečný přísun fermentačního substrátu pro produkci rozpuštěného vodíku⁴. Z dostupných materiálů vyplývá, že mezi nejčastěji používané substráty patří methan, methanol, ethanol, propan, laktát, acetát, propionát, melasa (zejména třtinová), kvasničný extrakt, syrovátka, jedlý olej a dále také komerční preparáty, například HRC® (= hydrogen release compound)^{5,6}.



Obrázek 1: Reduktivní dechlorace PCE na TCE⁴

Tak jako u většiny sanačních technologií využívajících přirozené degradační pochody je třeba při aplikaci řízené biologické reduktivní dechlorace počítat s faktem, že tato metoda se obecně nedá použít na všech lokalitách (její aplikovatelnost závisí především na místních hydrogeologických a hydrochemických podmínkách). Dále je třeba počítat s vyššími náklady na instalaci sanačního systému z důvodu potřeby většího počtu vsakovacích objektů. Tyto dvě nevýhody jsou však kromě obecně známých výhod aplikace sanačního postupu *in situ* kompenzovány výrazně nižšími náklady na provoz sanace (náklady jsou prakticky spojené pouze s monitoringem) a díky potenciálnímu zkrácení doby sanace také snížením celkových nákladů na sanaci. Autoři tohoto článku na základě svých praktických zkušeností odhadují, že při aplikaci této technologie lze celkově dosáhnout až 40% snížení nákladů oproti metodě sanačního čerpání.

V současné době je k dispozici již několik metodik pro použití metody řízené biologické reduktivní dechlorace. Jako první byla publikována metodika americkou agenturou EPA v roce 2000⁵, následně byl tento materiál doplněn v rámci certifikačního programu ESTCP (Environmental Security Technology Certification Program) zpracovaného pro americká centra AFCEE (Air Force Center for Environmental Excellence) a NAVFAC (Naval Facilities Engineering Service Center) v roce 2004⁶. V České republice byla metodická příručka pro použití reduktivních technologií *in situ*, včetně biologické reduktivní dechlorace, vydána v roce 2007².

Experimentální část

A. Použité vedlejší produkty z potravinářské výroby

Pro testování v rámci níže popsanych čtvrtprovozních a poloprovozních zkoušek byly vybrány běžně dostupné vedlejší potravinářské produkty – sladká syrovátka, řepná melasa a obilné lihovarské výpalky. Možnost a úspěšnost použití prvních dvou substrátů je možné doložit na příkladech několika aplikací v ČR⁷, třetí z nich nebyl doposud dle dostupných informací autorů na českém území pro podporu biologické reduktivní dechlorace použit.

S ohledem na skutečnost, že mezi odbornou veřejností se v minulosti vyskytly připomínky k využívání vedlejších produktů z potravinářského průmyslu⁸, a to zejména u řepné melasy

a syrovátky z důvodu možného obsahu residuálního množství pesticidů a herbicidů, vysokých koncentrací fosfátu, vápníku, síranů a dalších anorganických solí, byl před vlastním zahájením experimentálních prací proveden detailní fyzikálně-chemický rozbor používaných substrátů.

Sledované parametry byly stanoveny následujícími postupy: hustota a sírany gravimetricky, kinematická viskozita viskozimetrií, pH analyzátozem WTW pH/Cond 304i/SET (WTW, Německo), vybrané kovy a kationty (vyjma Ba, Be, Ca, Mo, Sn a V) metodou atomové adsorpční spektrometrie, Ba, Be, Ca, Mo, Sn a V emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (obě přístroje Avanta Σ , výrobce GBC Scientific Equipment, Austrálie), amonné ionty a fosforečnany spektrofotometrií (Ultrospec 2000, Pharmacia Biotech, Velká Británie), chloridy titračně, celkový obsah uhlíku (TOC) spalovací metodou (RC-412, Leco Instrumente, USA), nepolární extrahované látky (NEL) metodou infračervené spektrometrie (Specord 75 IR, Carl Zeiss, Německo), chlorbenzeny a chlorované ethyleny plynovou chromatografií s plamenovým ionizačním detektorem (HP Series II 5890A, Agilent Technologies, USA), sumy PAU a stanovené pesticidy a herbicidy plynovou chromatografií s detektorem elektronového záchytu (PAU = LCP 4000 Flu, Spectra-Physics, USA, pesticidy a herbicidy = HP 6890 GC, Agilent Technologies, USA), suma PCB kapalinovou chromatografií s fluorescenční detekcí (HP 5890A, Agilent Technologies, USA) a chlorfenoly kapalinovou chromatografií s UV/VIS detekcí (Thermo Separation Products, USA).

Základní informace o testovaných vedlejších potravinářských produktech je uvedena níže, výsledky fyzikálně-chemického rozboru shrnuje Tabulka 1 uvedená v kapitole Výsledky a diskuse:

1. Syrovátka (sladká) – jedná se o vedlejší produkt při výrobě sýrů obsahující 4-5 hm. % laktózy, tento substrát se musí okamžitě zpracovat nebo sterilovat, pak je možné prodloužit dobu jeho použitelnosti.

2. Řepná melasa – jedná se o vedlejší produkt při výrobě surového cukru z cukrové řepy, na rozdíl od surového cukru obsahuje aminokyseliny, růstové faktory a vitamíny.

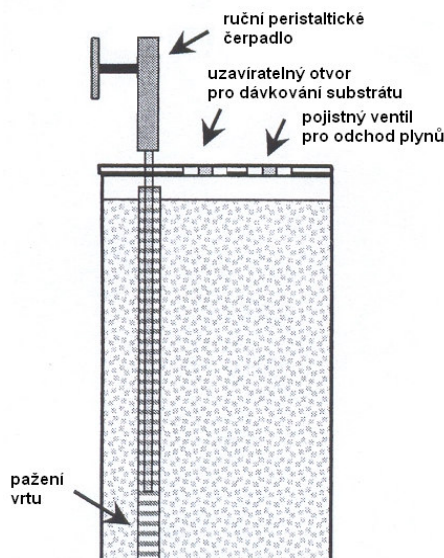
3. Lihovarské výpalky – jedná se o destilační zbytky (po oddestilování ethanolu) obsahující veškerou netěkavou sušinu z kvasu obilí a dále nevyužité cukry, aminokyseliny a růstové látky.

Všechny výše uvedené vedlejší produkty pocházely od českých dodavatelů a nebyly před testováním nijak upravovány (např. ředěním, sterilizací či konzervací).

B. Metodika čtvrtprovozních zkoušek v reakčních sudech

Čtvrtprovozní testování substrátů pro podporu procesu biologické reduktivní dechlorace bylo založeno na vsádkových zkouškách, při kterých byl vždy jeden z testovaných vedlejších potravinářských produktů (tj. obilné lihovarské výpalky, řepná melasa nebo sladká syrovátka) přidáván ke směsnému vzorku zeminy a podzemní vody (10 kg zeminy a 20 l podzemní vody odebrané z lokality kontaminované chlorovanými ethyleny situované v Karlovarském kraji) s cílem nastolení anaerobních redukčních podmínek. Vzorky pro modelové testy byly odebrány v průběhu jednoho dne v rámci vrtných prací realizovaných pro potřebu pilotní zkoušky. Zemina i podzemní voda byly ihned po odběru hermeticky uzavřeny do kontejnerů, následně byly přepraveny a skladovány v chladicím zařízení při teplotě 4 °C. Čtvrtprovozní modely byly založeny následující den po odběru. Homogenizace zeminy pro testy byla zajištěna již v průběhu vrtných prací. Výsledky vstupních analýz odebraných matric prokázaly minimální koncentraci chlorovaných ethylenů v zeminách. Obsah PCE v podzemní vodě činil 104 350 $\mu\text{g/l}$, TCE 111 400 $\mu\text{g/l}$ a *cis*-DCE 1 804 $\mu\text{g/l}$, obsah ostatních izomerů DCE a VC byl minimální.

Testování probíhalo v hermeticky uzavíratelných reakčních nádobách z vysokohustotního polyethylenu o objemu 30 litrů (Obrázek 2). Reaktory byly vybaveny hermeticky uzavíratelným vrtem (průměr cca 5 cm) zasahujícím až na dno nádoby a dále pojistným ventilem a hermeticky uzavíratelným otvorem na dávkování testovaného substrátu. Vzorkování kapalně fáze (podzemní vody) bylo prováděno pomocí ručního peristaltického čerpadla.



Obrázek 2: Schéma reakční nádoby

Reakční nádoby obsahovaly výše definované množství zeminy a vody a byly inkubovány při běžné laboratorní teplotě $21 \pm 0,5$ °C a atmosférickém tlaku. Substráty byly aplikovány průběžně dle aktuálního obsahu celkového organického uhlíku (TOC), hodnota TOC se pohybovala v rozmezí 500 až 1 200 mg/l. Zde je vhodné doplnit, že autoři pro monitoring procesu použili parametr TOC používaný běžně v zahraničí⁶, protože tento ukazatel (stanovený spalovací metodou) je dle jejich názoru objektivním skupinovým parametrem pro sledování vysokých obsahů organických látek a není rušen přítomností žádných složek běžně vyskytujících se při aplikaci dechloračního procesu (zejména chloridy). Bakteriální proces nebyl podpořen přidáním žádných alochtonních mikroorganismů. Pro podporu růstových podmínek přítomné mikroflóry byl přidán do poloviny reaktorů kvasničný extrakt (20 mg/l). Hodnota pH nebyla při pokusu nijak upravována.

Čtvrtprovozní experiment běžel po dobu 12 měsíců. Ve 2 měsíčních intervalech byly odebrány vzorky kapalné fáze na stanovení vybraných fyzikálních a chemických parametrů. Analýza pevné fáze byla provedena na začátku experimentu a po jeho ukončení. Chemické analýzy byly prováděny následujícími postupy: chlorované ethyleny a VC plynovou chromatografií s detektorem elektronového záchytu (přístroj HP 6890 GC, výrobce Agilent Technologies, USA), methan, ethan a ethen metodou plynové chromatografie s tepelně vodivostní detekcí (HP 6820 GC, Agilent Technologies, USA), TOC spalovací metodou (RC-412, Leco Instrumente, USA), chloridy, dusičnany a sírany iontovou chromatografií (861 Advanced Compact, Metrohm, Švýcarsko), Fe, Mn, K, Na, Ca, Mg, Zn metodou plamenové atomové absorpční spektrometrie (GBC 932AA, GBC Scientific Equipment, Austrálie) a fosforečnany spektrofotometricky (Ultrospec 2000, Pharmacia Biotech, Velká Británie). Fyzikální parametry (pH, teplota, vodivost a ORP) byly měřeny terénním analyzátozem WTW pH/Cond 304i/SET vybaveného příslušnými sondami (WTW, Německo). Hodnota ORP (resp. Eh = hodnota ORP přepočtená na vodíkovou sondu) byla stanovována současně také pomocí barevné reakce s resazurinem (toto barvivo je bezbarvé při Eh < -110 mV)⁹, který byl přidán do všech reakčních nádob v koncentraci 1 mg/l.

C. Základní informace uspořádání pilotního testu

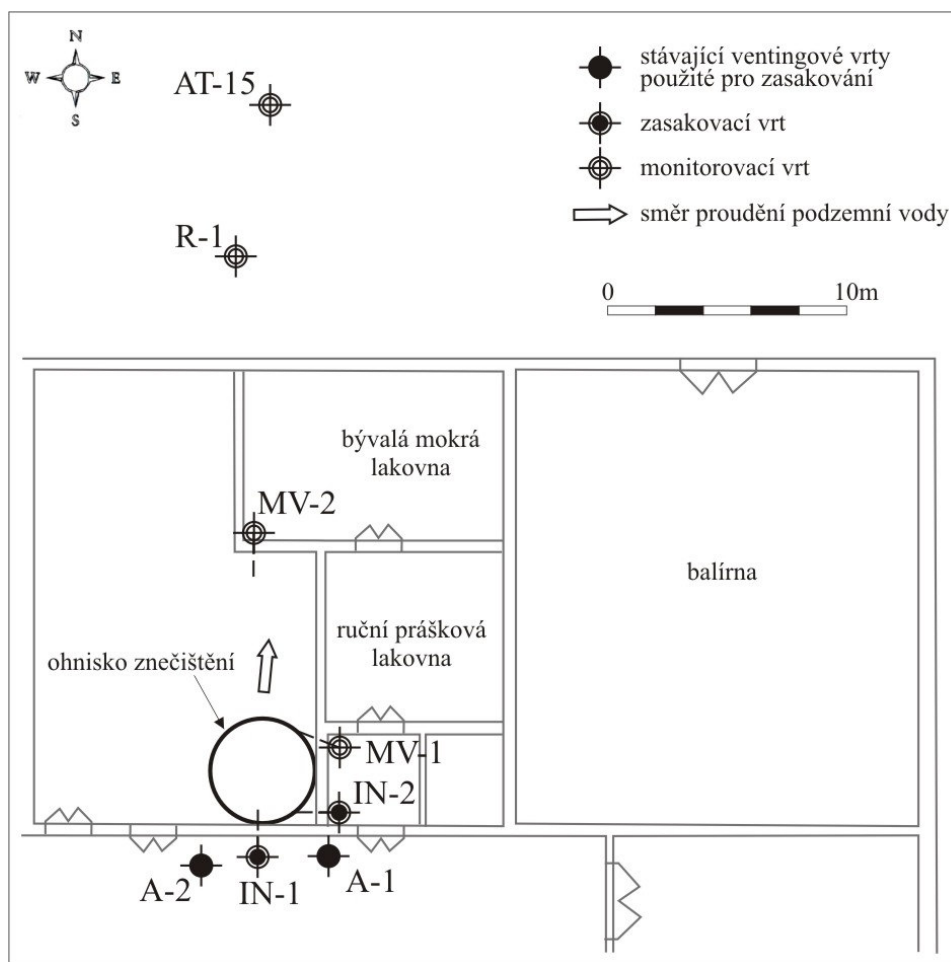
Testování procesu biologické reduktivní dechlorace probíhalo s výše zmíněnou čtvrtprovozní zkouškou současně také v poloprovozním měřítku na kontaminované lokalitě situované v Karlovarském kraji (jedná se o stejnou lokalitu, ze které byly odebrány vzorky pro realizaci reaktorových testů). V minulosti se na této lokalitě používaly ve větším měřítku chlorovaná rozpouštědla, především PCE, TCE, technický benzín a organická ředidla, což vyústilo v kontaminaci nenasycované zóny a podzemní vody. Během období 1967 až 1992

bylo na lokalitě spotřebováno cca 500 tun chlorovaných uhlovodíků (CIU). Je odhadováno, že z tohoto množství uniklo do ovzduší nebo horninového prostředí přibližně 300 tun CIU.

Poloprovozní test byl proveden v ohnisku kontaminace situovaném přímo pod výrobní halou, kde vstupní koncentrace mateřských kontaminantů (TCE a PCE) dosahovaly místy až 417 mg sumy CIU/l (Tabulka 3, VI.06). V prostoru výrobní haly byly před zahájením poloprovozní zkoušky odvrtny dva injektážní vrty a dva monitorovací vrty. Z důvodu nepřístupnosti místa původního zdroje znečištění (bývalá odmašťovací linka) byly vrty vyhloubeny šikmo pod sklonem 30°.

Princip poloprovozní zkoušky spočíval v periodické středotlaké injektáži roztoku vybraného pro podporu a urychlení dehalorespirace chlorovaných uhlovodíků a v monitoringu tohoto biodegradačního procesu. Jako substrát k podpoře procesů byla testována sladká syrovátka, součástí prvního zásaku byla také řepná melasa (10 kg), která vykazuje rychlý biologický rozklad. Testovaná substrátová varianta byla zvolena s ohledem na charakter pilotní lokality, kde hlavním limitujícím faktorem aplikace metody řízené biologické reduktivní dechlorace je slabá propustnost a heterogenita zvodněného prostředí, tedy poměry limitující distribuci donoru elektronu v kontaminovaném horninovém prostředí.

Injektáž substrátu byla realizována do čtyř vrtů (dva nově vybudované a dva vybrané původní, Obrázek 3) z plastového kontejneru o objemu 1 m³ ponorným čerpadlem pod tlakem maximálně 2 atmosfér. Substrát byl aplikován podle obsahu TOC, při poklesu koncentrace TOC v monitorovacích vrtech pod 100 mg/l. V průběhu poloprovozní zkoušky bylo provedeno celkem pět zásaků substrátu o úhrnném objemu 7,7 m³. Jeden zásak tedy představoval v průměru 1,55 m³ syrovátky a byl realizován s frekvencí cca 4 měsíců. S ohledem na vývoj situace v průběhu testu bylo v rámci posledního zásaku aplikováno také hnojivo NPK 15-15-15 (50 kg) s cílem zlepšit poměr C:N:P v místě zkoušky.



Obrázek 3: Schéma rozmístění vrtů v místě pilotní zkoušky

Pilotní zkouška probíhala po dobu 21 měsíců. Monitorovací program pilotní zkoušky se sestával ze série analýz vzorků a terénních měření fyzikálně-chemických parametrů podzemní vody ve čtyřech nově zbudovaných vrtech a dvou původních objektech (Obrázek 3). Stanovovány byly stejné parametry jako v případě čtvrtprovozního testu, analýzy a terénní měření byla prováděna stejnými postupy. V průběhu poloprovozní zkoušky bylo realizováno celkem 13 kol odběrů vzorků podzemních vod s frekvencí 1,5 až 2 měsíce. Pro posouzení stupně rozkladu byl vypočten stupeň dechlorace podle vztahu:

$$\frac{[TCE] + 2[cis - DCE] + 3[VC] + 4[ethen]}{4 \times ([PCE] + [TCE] + [cis - DCE] + [VC] + [ethen])} \times 100 \quad [\%],$$

kde kontaminant je uveden v molární koncentraci (mmol/l).

S ohledem na požadavky zákona č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), v platném znění byl projekt poloprovozní zkoušky před jejím zahájením schválen příslušným krajským úřadem.

Výsledky a diskuse

A. Fyzikálně-chemická charakteristika vedlejších produktů z potravinářské výroby

Výsledky fyzikálně-chemického rozboru použitých vedlejších potravinářských produktů shrnuje Tabulka 1. Z výsledků analýz testovaných substrátů je zřejmé, že použité potravinářské substráty obsahovaly zvýšené koncentrace některých aniontů a kationtů, a také, že se obsahy těchto látek v jednotlivých produktech lišily. Jednalo se především o Fe, Mg, Mn a Zn a dále K, Na a Ca. V případě organických parametrů byl detekován zvýšený obsah NEL. Výše uvedenými látkami byly nejvíce zatíženy řepná melasa a obilné lihovarské výpalky. Přítomnost sledovaných zbytků pesticidů či herbicidů u žádného z testovaných substrátů prokázána nebyla.

Protože výsledky rozborů potvrdily zvýšený obsah některých aniontů a kationtů ve všech třech testovaných vedlejších potravinářských substrátech, byly tyto parametry dále sledovány v rámci čtvrtprovozního experimentu i pilotního testu.

Tabulka 1: Fyzikální-chemické parametry posuzovaných vedlejších potravinářských produktů

Parametr	Jednotka	Sladká syrovátka	Řepná melasa	Obilné lihovarské výpalky
Hustota	kg/l	1,05	1,12	1,15
pH	--	5,50	5,69	5,92
Kinematická viskozita (při 20 °C)	mm ² /s	1,15	28	3,16
Rozpustnost ve vodě (při 20 °C)	--	velmi snadno rozpustné (1 g s >1 ml vody)		
As	mg/kg	<0,1	0,202	<0,1
Ba	mg/kg	0,125	0,235	2,250
Be	mg/kg	<0,001	<0,001	0,012
Ca	mg/kg	1 020	729	7 740
Cd	mg/kg	<0,2	<0,2	<0,2
Co	mg/kg	<0,8	<0,8	<0,8
Cr	mg/kg	<0,13	<0,13	<0,13
Cu	mg/kg	<0,4	<0,4	1,01
Fe	mg/kg	2,830	155	934
Hg	mg/kg	<0,040	<0,040	<0,040
K	mg/kg	1 610	24 900	26 000
Mg	mg/kg	101	75,30	1 340
Mn	mg/kg	<0,24	26,80	45,50

Parametr (pokračování)	Jednotka	Sladká syrovátka	Řepná melasa	Obilné lihovarské výpalky
Mo	mg/kg	0,117	0,551	0,426
Na	mg/kg	434	4 780	11 400
Ni	mg/kg	<0,8	<8,0	2,37
Pb	mg/kg	<1,2	<12	<1,2
Sn	mg/kg	<0,090	0,903	0,418
V	mg/kg	<0,027	0,089	0,252
Zn	mg/kg	3,53	14,60	12,90
Amonné ionty	mg/kg	121	1 330	2 960
Fosforečnany	mg/kg	1 070	321	990
Chloridy	mg/kg	1 180	3 770	13 800
Sírany	mg/kg	<760	5 170	5 240
Celkový organický uhlík (TOC)	hm. %	2,18	23,60	11,40
Nepolární extrahovatelné látky (NEL)	mg/kg	140	59	67
Suma chlorbenzeny (izomery 1,2-, 1,4- a chlorbenzen)	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1
Suma chlorethyleny + VC	mg/kg	<0,1	<0,1	<0,1
Suma PAU – 16 zástupců	mg/kg	0,023	0,084	0,034
Suma PCB – 7 kongenerů	mg/kg	<0,05	<0,05	<0,05
4,4'-Dichlordifenyldichlorethen (DDE)	mg/kg	<0,02	<0,02	<0,02
2,4'-DDE	mg/kg	<0,04	<0,04	<0,04
4,4'-Dichlordifenyiltrichlorethan (DDT)	mg/kg	<0,02	<0,02	<0,02
2,4'-DDT	mg/kg	<0,04	<0,04	<0,04
Hexachlorbenzen	mg/kg	<0,05	<0,05	<0,05
γ-Hexachlorcyklohexan (Lindan)	mg/kg	<0,03	<0,03	<0,03
4-Chlorfenol	mg/kg	<0,02	<0,02	<0,02
Dichlorfenoly (izomery 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- a 3,5-)	mg/kg	<0,02	<0,02	<0,02
Trichlorfenoly (izomery 2,4,5- a 2,4,6-)	mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01
2,3,4,6-Tetrachlorfenol	mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01
Pentachlorfenol	mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01
Atrazin	mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01
Propazin	mg/kg	<0,005	<0,005	<0,005
Simazin	mg/kg	<0,01	<0,01	<0,01
Terbutylazin	mg/kg	<0,005	<0,005	<0,005

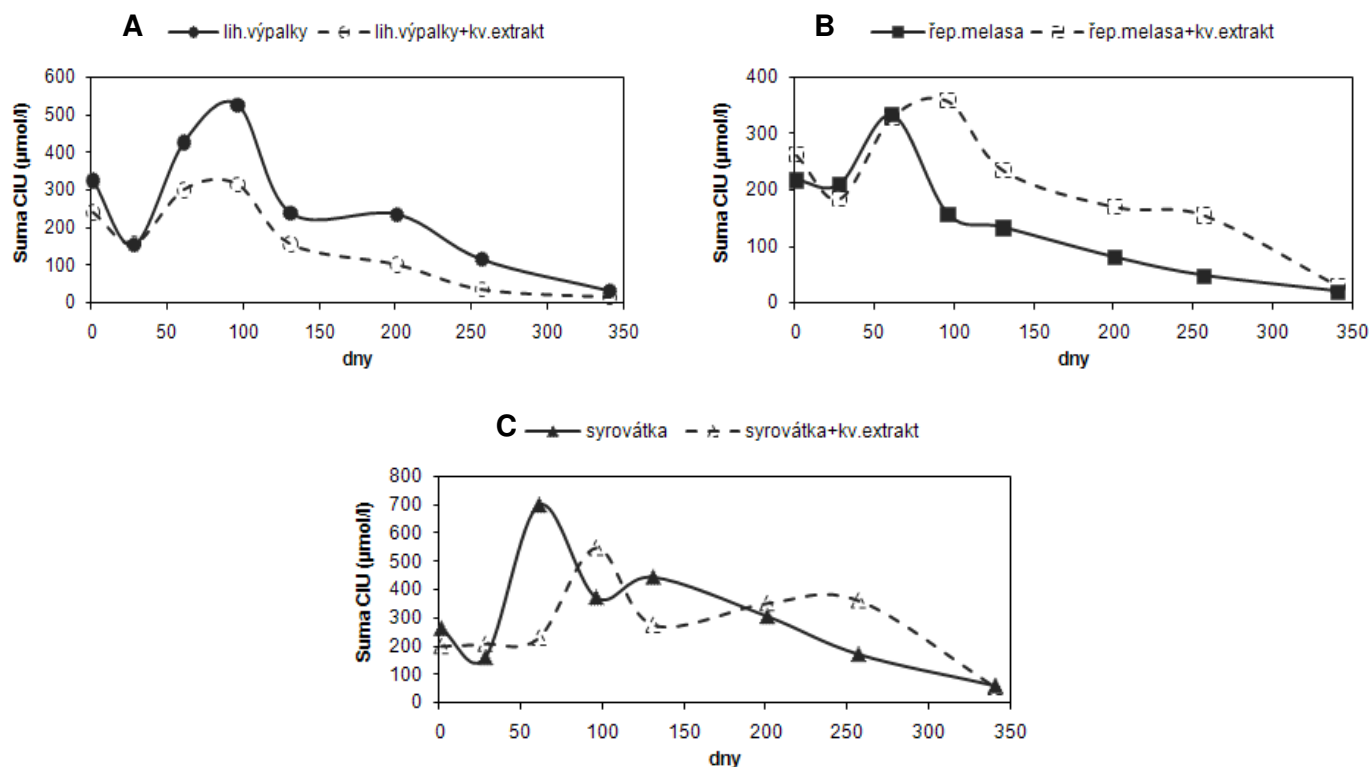
Poznámka: Prezentované výsledky chemických analýz představují konkrétní parametry jednoho použitého vzorku substrátu, nejedná se o průměr z více vzorků.

B. Čtvrtprovozní test v reakčních sudech

Testování v reaktorových nádobách potvrdilo, že sladká syrovátka, řepná melasa i obilné lihovarské výpalky mohou být použity jako substráty pro akceleraci procesu řízené biologické reduktivní dechlorace. Přeměna PCE a TCE probíhala nejrychleji u lihovarských výpalků, následně pak u řepné melasy a syrovátky. Kromě redukce PCE a TCE se dále podařilo docílit výrazný pokles vzniklých meziproduktů rozkladu (*cis*-1,2-DCE a VC). Koncové produkty biologického rozkladu (ethen a ethan) nebyly detekovány v žádné z připravených reaktorových nádob. V kapalně fázi však byl u všech testovaných substrátů zaznamenán vznik methanu (v řádu jednotek mg/l), což svědčí o dobrých podmínkách pro úplnou redukci přítomných chlorovaných ethylenů.

Účinnost aplikace testovaných substrátů byla vyhodnocena dle úbytku hmotnostní sumy CIU v molárních koncentracích, protože změny molárních koncentrací umožňují lépe indikovat, zda se hmotnost chlorovaných ethylenů zmenšuje a zda byly tyto sloučeniny přeměněny na netoxické produkty rozkladu⁶. Výsledky ukázaly, že nejvyšší úbytek byl dosažen u lihovarských výpalků, a to cca 94 % (varianta s kvasničným extraktem) a 91 % (varianta bez extraktu). U řepné melasy byla míra odstranění obdobná, a to cca 91 % (bez

extraktu) a 89 % (s přidavkem extraktu). V případě syrovátky pak činila 78 % (bez extraktu) a 73 % (s přidavkem extraktu). Výše uvedené účinnosti odstranění sumy CIU dokladují, že přidavek kvasničného extraktu neměl u jednotlivých substrátů prakticky žádný vliv na dehalogenační proces (Obrázek 4A až C).



Obrázek 4: Změny hmotnostní sumy CIU v průběhu čtvrtprovozního experimentu (A – obilné lihovarské výpalky, B – řepná melasa, C – sladká syrovátka)

Nárůst koncentrací sumy CIU patrný na Obrázku 4 cca od 30. dne byl způsoben vznikem dceřiných meziproduktů rozkladu (především *cis*-1,2-DCE a VC) a jejich dočasnou kumulací v reaktorových nádobách. Tato skutečnost je při aplikaci biologické reduktivní dechlorace zcela běžným jevem⁶.

K testu byly připraveny dvě kontrolní varianty (obě bez přidavku substrátu, jedna s přidavkem kvasničného extraktu), které taktéž vykázaly pokles koncentrací CIU. V tomto případě se však jednalo o pokles zhruba o 30 až 40 % nižší a nedocházelo k přeměně PCE a TCE na DCE, VC, ethen či ethan. Také ostatní měřené parametry (obsah dusičnanů, síranů, Eh) nepotvrdily průběh dechloračního procesu.

Z hlediska posouzení vlivu aplikace testovaných vedlejších produktů na obsah kovů, anorganických solí a iontů, lze konstatovat, že použití testovaných substrátů vedlo k nárůstu obsahu K, Na, Ca, Mg a Fe v řádu desítek až stovek mg/l (Tabulka 2). U všech tří testovaných substrátů byl také naměřen nárůst obsahu chloridů. V tomto případě však navýšení bylo pravděpodobně způsobeno vlastním procesem reduktivní dechlorace a nikoliv použitím vedlejších produktů potravinářské výroby. Koncentrace sledovaných látek u variant s přidavkem kvasničného extraktu byly obdobné jako u variant s přidavkem prostého vedlejšího produktu, z čehož plyne prakticky nulový efekt přidavku kvasničného extraktu na nárůst výše uvedených látek v podzemní vodě.

Tabulka 2: Koncentrace anorganických solí, iontů a kovů po 257 dnech trvání čtvrtprovozního testu

Parametr	Jednotka	Vstup	Sladká syrovátka	Řepná melasa	Lihovarské výpalky
Dusičnany	mg/l	38,0	<0,01	<0,01	0,3
Sírany	mg/l	46,5	2,1	2,6	5,1
Chloridy	mg/l	46,7	233,0	133,0	294,0
Fosforečnany	mg/l	<1,0	1,6	1,2	3,3
Fe	mg/l	0,1	146,0	57,0	15,4
Mn	mg/l	0,7	7,5	3,8	3,6
K	mg/l	7,8	50,0	152,0	319,0
Na	mg/l	23,5	49,8	64,3	154,0
Ca	mg/l	43,3	140,0	120,0	249,0
Mg	mg/l	17,3	39,7	39,9	48,7
Zn	mg/l	<0,01	0,01	0,01	0,01

Poznámka: Vstupní hodnoty představují průměr ze tří vzorků odebraných jako vstupní z jednotlivých reaktorů.

C. Pilotní test na vybrané modelové lokalitě

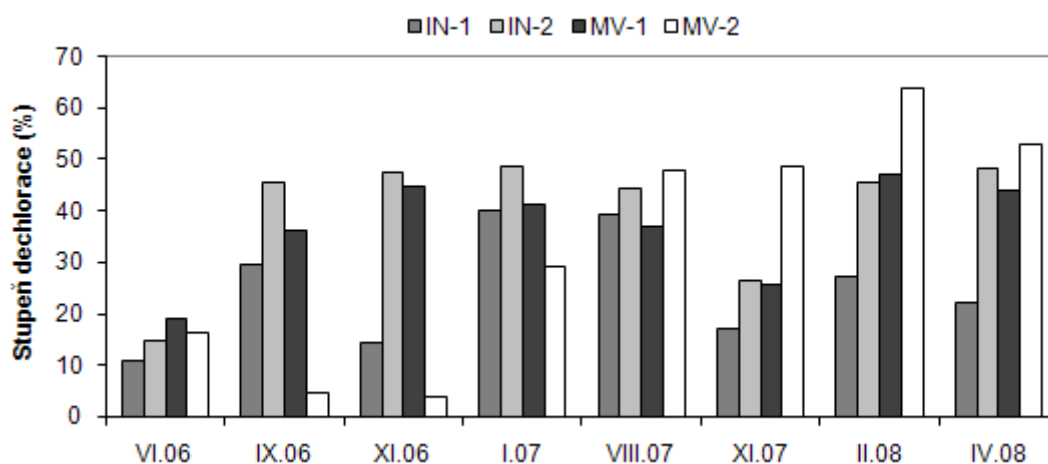
V průběhu první poloviny poloprovozní zkoušky byl pozorován intenzivní biologický rozklad PCE a TCE. Projevilo se to především v nárůstu koncentrace meziproductu rozkladu *cis*-1,2-DCE a s určitým zpožděním také VC a ethenu. Velmi intenzivní biodegradační aktivita byla pozorována v injektážním vrtu IN-2, kde *cis*-1,2-DCE po 5 měsících od prvního zásaku (XI.06) již tvořil 84 % sumy CIU. V druhé polovině poloprovozní zkoušky byl pozorován postupný nárůst VC a v menší míře také ethenu (I.07). Během poloprovozní zkoušky však také začalo docházet v podzemní vodě vrtů umístěných v samotném ohnisku znečištění (IN-1, IN-2 a MV-1) ke skokovým nárůstům obsahu PCE (VIII.07), protože meziproducty rozkladu chlorovaných ethylenů a také enzymy produkované mikroorganismy zvyšovaly rozpouštění volné (nerozpuštěné) fáze CIU, která se v ohnisku znečištění velmi pravděpodobně nachází. Po 14 měsících (XI.07) od zahájení zkoušky tak došlo v oblasti zásaku ke zhoršení podmínek pro biologickou reduktivní dechloraci, což vedlo ke snížení stupně dechlorace a nárůstu obsahu CIU v podzemní vodě (Tabulka 3, Obrázek 5). S odstupem 4 a 6,5 měsíců (II.08 a IV.08) od posledního zásaku substrátu se situace stabilizovala a stupeň degradace chlorovaných ethylenů opět narostl ve většině sledovaných vrtů. Analýzou dat získaných monitoringem bylo zjištěno, že příčinou zhoršení podmínek reduktivní dechlorace byla pravděpodobně příliš vysoká solnost podzemní vody způsobena intenzivním dávkováním substrátu. Negativní časově omezený dopad mohlo mít i jednorázové dávkování živin ve formě hnojiva NPK, které obsahuje vyšší podíl dusičnanů.

Na základě zkušeností získaných při realizaci pilotního testu byla pro provozní aplikaci sladké syrovátky pro podporu biologické reduktivní dechlorace na modelové lokalitě odvozena kritická úroveň solnosti podzemní vody vyjádřena její vodivostí (3 000 až 4 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) a optimální koncentrace substrátu vyjádřená obsahem TOC v podzemní vodě (90 až 350 mg/l). Současně však bylo doporučeno ověřovat momentální stav fermentace substrátu analýzou obsahu organických kyselin schopných svým rozkladem poskytnout vodík pro halorespiraci.

Stejně jako v případě experimentu v reaktorových nádobách měla aplikace syrovátky vliv na zvýšení obsahu vybraných anorganických iontů, Fe a chloridů, a to opět v řádu desítky až stovky mg/l (Tabulka 4). Nicméně současně bylo pozorováno, že koncentrace se výrazně liší dle místa odběru a že míra navýšení je přímo úměrná vzdálenosti od místa injektáže. Čili nejvyšší koncentrace byly naměřeny v injektážním vrtu IN-2, nižší pak v monitorovacím objektu MV-2 situovaného cca 10 m od vrtu IN-2 ve směru proudění podzemní vody a obsahy prakticky shodné se vstupními hodnotami (kromě Fe a Mn) pak v monitorovacím vrtu AT-15 umístěného přibližně ve vzdálenosti 30 m od vrtu IN-2 ve směru proudění podzemní vody.

Tabulka 3: Koncentrace vybraných parametrů v injektážním vrtu IN-2 v průběhu pilotního testu

Parametr	Jednotka	VI.06 (vstup)	IX.06	I.07	VIII.07	XI.07	II.08	IV.08
PCE	µg/l	198 000	22 400	74	38 100	153 000	56 300	23 900
TCE	µg/l	218 000	11 300	22 800	7 080	30 200	16 800	8 520
cis-1,2-DCE	µg/l	552	175 000	37 500	54 500	60 000	57 100	41 000
trans-1,2-DCE	µg/l	89	77	116	103	123	137	98
1,1-DCE	µg/l	--	254	60	115	144	129	54
VC	µg/l	8	19	1 440	8 350	9 400	21 000	11 000
Suma CIU	µg/l	416 649	209 050	61 990	108 248	252 867	151 466	84 572
Ethen	µg/l	<5	<5	1 600	1 900	1 010	2 780	1 560
Ethan	µg/l	<5	<5	<10	<10	<10	<10	<10
Methan	µg/l	<3	<3	390	2 670	310	1 810	2 260
Chloridy	mg/l	37,2	158	128	368	680	370	207
TOC	mg/l	2,57	260	113	1 069	2 620	610	120
Vodivost	µS/cm	385	1 849	1 589	4 050	7 330	3 010	1 814



Obrázek 5: Vývoj stupně dechlorace v průběhu pilotního testu

Tabulka 4: Koncentrace anorganických solí, iontů a kovů po 26 měsících od prvního zásaku substrátu

Parametr	Jednotka	Vstup	Vrt IN-2	Vrt MV-2	Vrt AT-15
Dusičnany	mg/l	30,0	<3,0	<3,0	<3,0
Sírany	mg/l	47,0	33,1	40,0	122
Chloridy	mg/l	43,7	533	485	107
Fosforečnany	mg/l	<1,0	14,9	0,12	0,05
Fe	mg/l	0,1	188	118	35,1
Mn	mg/l	1,4	56,7	29,2	7,18
K	mg/l	7,9	101	6,29	6,29
Na	mg/l	23,3	94,1	28,2	29,3
Ca	mg/l	41,6	338	88,0	53,5
Mg	mg/l	16,7	148	40,4	25,1
Zn	mg/l	<0,01	0,06	<0,01	<0,01

Poznámka: Vstupní hodnoty představují průměr ze dvou vzorků pozemních vod odebraných z vrtů IN-2 a MV-2.

Na základě této skutečnosti je možné se domnívat, že navýšení koncentrace v podzemní vodě v místě zásaku nevede k výraznému zatížení čištěné podzemní vody neodstranitelnými zbytky a naopak, že některé z iontů (např. K, Na a Ca) mohou být využity bakteriemi přítomnými přirozeně v horninovém prostředí.

Závěry

Efektivita podpory přirozených atenuačních procesů pomocí aplikace vedlejších produktů z potravinářské výroby (sladké syrovátky, řepné melasy a obilných lihovarských výpalků) byla ověřena v experimentálních i reálných podmínkách. Během čtvrtprovozního testu v reaktorových sudech byla dosažena 73 až 94 % míra odstranění sumy chlorovaných ethylenů. V případě pilotní zkoušky nebylo možné úbytek sumy CIU, z důvodu přítomnosti volné (nerozpuštěné) fáze chlorovaných ethylenů nacházející se v ohnisku znečištění, procentuálně vyhodnotit, nicméně byla prokázána degradace chlorovaných ethylenů rozpuštěných v podzemní vodě až na koncové produkty (ethen, ethan).

Z hlediska posouzení vlivu aplikace vedlejších produktů z potravinářské výroby na horninové prostředí, lze obecně konstatovat, že jejich použití vede k navýšení obsahu K, Na, Ca, Mg a Fe v podzemní vodě (v řádech desítky až stovky mg/l) pouze v bezprostřední blízkosti místa injektáže. Vliv aplikace odpadních substrátů na zatížení prostředí zbytky analyzovaných pesticidů a herbicidů také prokázán nebyl.

Závěrem je tedy možné konstatovat, že vedlejší produkty z potravinářské výroby jsou vhodnými substráty pro podporu přirozených atenuačních procesů a že díky své nízké ceně představují alternativu na trhu nabízeným komerčním substrátům. Při použití těchto produktů je nutné požádat, stejně jako v případě komerčních substrátů, příslušný krajský úřad o povolení výjimky dle § 39, odst. 7, písmeno g), zákona č. 254/2001 Sb., o vodách, v platném znění.

Seznam symbolů

AFCEE – Air Force Center for Environmental Excellence
CIU – chlorované uhlovodíky
DCE – dichlorethylen
DDE – dichlordifenyldichlorethen
DDT – dichlordifenylnitrichlorethan
Eh – redoxní potenciál přepočtený na vodíkovou sondu
EPA – Environmental Protection Agency
HRC – hydrogen release compound
CHSK – chemická spotřeba kyslíku
NAVFAC – Naval Facilities Engineering Command
NEL – nepolární extrahovatelné látky
ORP – oxidačně-redukční potenciál měřený pomocí Ag/AgCl sondy
PAU – polycyklické aromatické uhlovodíky
PCB – polychlorované bifenyly
PCE – perchlorethylen
TOC – celkový organický uhlík
TCE – trichlorethylen
UV/VIS – ultrafialový/viditelný
VC – vinylchlorid

Poděkování

Tento projekt byl realizován za finanční podpory ze státních prostředků prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu ČR (projekt č. FI-IM2/086).

Literatura

1. Matějů V., v knize: *Kompendium sanačních technologií* (Matějů V., ed.), kap. 3.1.2. Vodní zdroje Ekomonitor, s.r.o., Chrudim 2006.
2. Macháčková J., v knize: *Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst* (Topinka D. ed.), kap. 2.1. Ministerstvo životního prostředí, Praha 2007.
3. Vogel T. M., McCarty P. L.: *App. Environ. Microbiol.* 49(5), 1080 (1985).
4. Wiedemeier T. H., Newell C. J., Rifai H. S., Wilson J. T.: *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the Subsurface*. Wiley, New York 1999.
5. U.S. Environmental Protection Agency: Engineered approaches to *in situ* bioremediation of chlorinated solvents: fundamental and field applications, EPA/542/R-00/008 (U.S. EPA, 2000).
6. Henry B., Becvar E., Fortenberry J., Coyle C., Leeson A., Miller R., Hicks J., Hinchee R., Semprini L., Johnson P., Hadley P., Sayles G., Haas P., Casey C., Lutes C., Cox E., Durant N., Petrovski E., Newell C., Sorenson K., Koenigsberg S., Borden R.: *Final principles and practices of enhanced anaerobic bioremediation of chlorinated solvents*. AFCEE, NAVFAC and ESTCP, Arlington 2004.
7. Macháčková J., Stavělová M., Herčík F., Prokšová S., Machek P.: *Konference Oxidační a redukční metody odstraňování starých ekologických zátěží, Medlov, 4.-5. října 2006*, Sborník (Halousková O., ed.), str. 92.
8. Matějů, V.: *Odpadové forum* 2, 24 (2005).
9. Gerhardt, P., Murry, R., Wood, W., Krieg, N. (Eds): *Methods for General and Molecular Bacteriology*. American Society of Microbiology, Washington 1994.

Attenuation enhancement and food industry by-products

Lenka Wimmerová^a, Jan Nemecek^b

^aDekonta, a. s., Dretovice 109, 273 42 Stehelceves, Czech Republic,
e-mail: wimmerova@dekonta.cz

^bEnacon, s. r. o., Krčská 16/23, 140 00 Praha 4, Czech Republic,
e-mail: nemecek@enacon.cz

Summary

The aim of this contribution is to inform specialists' community about utilization possibilities of food-processing waste (whey, beet molasses and stillage) for an enhancement of attenuation processes. Experimental work proving the usage of the above-mentioned products for enhancement of biological reductive dechlorination of chloroethenes in a saturated zone was carried out in a laboratory scale as well as in semi-pilot and pilot conditions. By the reason of the fact that high effectiveness of the food industry by-products application (mainly whey) for the anaerobic biodegradation enhancement of chlorinated ethylenes was already confirmed in remedial practice of the Czech Republic during past years, this contribution is focused especially on an application assessment of these by-products into contaminated ground. Basing on the results of the performed experimental work it was concluded that all tested food industry by-products are appropriate substrates for enhancement of attenuation processes as well as that these products pose an alternative to commercial products offered on market.

Keywords: attenuation enhancement, biological reductive dechlorination, whey, beet molasses, stillage