

WASTE FORUM



RECENZOVANÝ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU
A VÝVOJE PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ

ROČNÍK 2011

číslo 1
strana 1 – 56

Patron čísla

6. ročník česko-slovenského symposia

Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství
ODPADOVÉ FÓRUM 2011 (13. – 15. 4. 2011, Kouty nad Desnou)

Termín přihlášek účasti je 31. 3. 2011. Všechny informace na

www.odpadoveforum.cz/symposium2011

OBSAH

Úvodní slovo šéfredaktora	3
Pro autory	3
Sledování významnosti vybraných technologických podmínek při enzymové hydrolýze odpadní ovčí vlny Monitoring the Significance of Selected Technological Conditions at Enzyme Hydrolysis of Waste Sheep Wool Ondřej KREJČÍ, Pavel MOKREJŠ	4
Alpha-Hemihydrate Made by Gypsum-Fibre-Board Waste Výroba alfa hemihydrátu z odpadu ze sádrovláknitých desek M. HARTMANN, H.-B. FISCHER, W. ASCHERN	12
Studium složení plyných produktů zplyňování vybraných druhů polymerních odpadů v laboratorních podmínkách The Study of Gaseous Products Composition of Gasification of Selected Kinds of Polymeric Wastes in Laboratory Conditions Jiří FIEDOR, Kateřina STEPKOVÁ, Barbora GRÝCOVÁ, Karel OBROUČKA	18
Transfer těžkých kovů při spalování odpadů Heavy Metals Transfer during Waste Incineration René KARÁSEK, Zdeněk SKÁLA	26
Kontaminácia dnových sedimentov vybraných vodných diel a možnosti ich ex-situ remediácie Contamination of Bottom Sediments in Selected Water Reservoirs and Possibilities of their ex-situ Remediation Maroš SIROTIK, Veronika KUPKOVÁ	32
Texturní a transportní charakteristiky půdních vzorků v areálu bývalého chemického výrobního závodu Deza Ostrava Texture and Transport Characteristics of the Ground Samples from the Former Chemical Factory Deza Ostrava Area Olga ŠOLCOVÁ, Petr KLUSOŇ, Karel SOUKUP, Pavel KRYSTNÍK, Lenka WIMMEROVÁ	42
Rekultivační význam bentonitu při vytváření nových půd na výsypkách severočeské hnědouhelné pánve The Reclamation Importance of the Bentonite in the New Soil Forming Processes on the Dumps in the North-Bohemian Brown Coal Region Petr ČERMÁK, Pavel KOUNOVSKÝ	50
V týdnu 11. – 15. dubna 2011 v Koutech nad Desnou, Jeseníky se budou konat tři následující akce	56



Úvodní slovo šéfredaktora

Vážení čtenáři,

máte před sebou první číslo již čtvrtého ročníku tohoto časopisu. V loňském roce se nám podařilo dosáhnout prvního dílčího cíle dostat se na Seznam neimpaktovaných recenzovaných periodik vydávaných v České republice. Na doporučení redakční rady jsme požádali o zařazení do vědeckých databází Web of Science a Scopus. Zda nám bude vyhověno, nevím, ale podpořit naši snahu může kdokoli, kdo o zařazení časopisu WASTE FORUM do těchto databází rovněž zažádá a nemusí to být nikdo z redakce, ale „obyčejný“ čtenář. Toto je nutný předstupeň k tomu, aby někdy WASTE FORUM získalo impakt-faktor. Dále je třeba, aby jste sami nebo vaši kolegové v článcích publikovaných v impaktovaných zahraničních časopisech také citovali články uveřejněné ve WASTE FORUM. Aby si nás v zahraničí všimli.

Pro letošní rok předpokládám zachování stejných dat uzávěrek pro jednotlivá čísla jako v minulém roce, tj. 8. dubna, 8. července a 8. října. Znamená to, že **redakční uzávěrka příštího čísla je 8. dubna 2011.**

Ondřej Procházka

Pro autory

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

Pro snížení pracnosti přípravy jednotlivých čísel požadujeme, aby autoři příspěvků je posílali do redakce v kompletně zalomené podobě i se zabudovanými obrázky a tabulkami, tak zvané „**printer-ready**“. Pokyny k obsahovému členění a grafické úpravě příspěvků spolu s přímo použitelnou **šablonou grafické úpravy** ve WORDu jsou uvedeny na www-stránkách časopisu v sekci **Pro autory**.

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), vybíráme symbolický poplatek za uveřejnění poděkování grantové agentuře či konstatování, že článek vznikl v rámci řešení určitého projektu. Více na www-stránkách v sekci **Inzerce**.

WASTE FORUM – recenzovaný časopis pro výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství
ISSN: 1804-0195; www.WasteForum.cz. Vychází čtvrtletně.

Ročník 2011, 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, e-mail: prochazka@cemc.cz

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

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Patronem tohoto čísla je 6. ročník česko-slovenského symposia Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství
ODPADOVÉ FÓRUM 2011 (13. – 15. 4. 2011, Kouty nad Desnou, Jeseníky)

Sledování významnosti vybraných technologických podmínek při enzymové hydrolýze odpadní ovčí vlny

Ondřej Krejčí, Pavel Mokrejš

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů, Nám. T. G. Masaryka 275, 76272, Zlín, e-mail: o.krejci@centrum.cz

Souhrn

Celosvětově je každý rok produkováno velké množství odpadní ovčí vlny, která nemá adekvátní zpracování. Vlnu je možné hydrolýzou zpracovat na keratinové hydrolyzáty použitelné v mnoha technických, zemědělských a kosmetických odvětvích. Při zpracování odpadní vlny na keratinové hydrolyzáty je nutné sledovat řadu technologických podmínek, které ovlivňují účinnost rozkladu. Tento příspěvek se zabývá zhodnocením šesti důležitých faktorů (koncentrace alkálie, doba a teplota 1. stupně hydrolýzy, přídavek enzymu a doba a teplota 2. stupně hydrolýzy) a jejich vlivem na množství rozložené vlny při alkalicko-enzymovém zpracování odpadní vlny. Experimenty byly rozděleny do dvou bloků a naplánovány pomocí metody faktorových pokusů. Získaná data byla vyhodnocena ve statistickém programu; byly sledovány tři ukazatele statistické významnosti (Fisherův test, p-hodnota, Paretův diagram). Při rozkladu odpadní ovčí vlny bylo dosaženo až 60% účinnosti. Jako faktor, který má největší vliv na množství rozložené vlny, byla vyhodnocena doba 2. stupně hydrolýzy.

Klíčová slova: ovčí vlna, enzymová hydrolýza, keratinový hydrolyzát, faktorové pokusy.

Úvod

V roce 2009 bylo celosvětově vyprodukováno více než 1,1 milionu tun ovčí vlny určené převážně pro textilní průmysl¹. Téměř celou tuto produkci zajistí chovy v Austrálii, Novém Zélandu a v Číně². Značná část z tohoto množství vlny je vytříděna jako odpad, který má v současné době malé využití. V České republice je vykupováno jen velmi malé množství vlny a zbytek je nákladně odstraňován. Tento nevyužitý materiál obsahuje velké množství proteinu (keratinu), z kterého lze získat keratinové hydrolyzáty. Pro jejich získání se využívá několika způsobů hydrolýzy.

Jedním z nejstarších způsobů je alkalická hydrolýza, kterou použil např. Coward-Kelly a kol.³. Jiným používaným způsobem získávání keratinových hydrolyzátů je kyselá hydrolýza popsáná a používaná Kurbanoglu a kol.⁴. Možnosti zpracování keratinu na keratinové hydrolyzáty pomocí redukčního štěpení řetězců keratinu popsal ve své práci Schrooyen⁵. Nejčastěji popisovaným postupem přípravy keratinových hydrolyzátů v dnešní době je enzymová hydrolýza s využitím enzymů produkovaných bakteriemi nebo houbami. Možnosti takové hydrolýzy s využitím bakterií popisují např. Correa a kol.⁶, Chao a kol.⁷ nebo Lateef a kol.⁸. Využití hub pro rozklad keratinu popisuje Kaul a kol.⁹. Pro zvýšení účinnosti rozkladu je možné výše popsání postupy vhodně kombinovat¹⁰. Připravené keratinové hydrolyzáty mohou najít své uplatnění v řadě průmyslových odvětví (sorbenty, nosiče, povlaky, fólie), v zemědělství (hnojivo, přídavek do krmných směsí) nebo v kosmetice.

Účinnost rozkladu a také vlastnosti připravených keratinových hydrolyzátů ovlivňuje v průběhu hydrolýzy řada technologických podmínek a faktorů. Pro snadnější zjištění významných faktorů je možné použít statistické metody navrhování a vyhodnocování experimentů (DOE – Design Of Experiments), kterou popisuje např. Montgomery¹¹. Mezi často používané statistické nástroje patří také faktorové pokusy¹², díky kterým lze snadno zjistit, které ze zvolených faktorů nám nejvíce ovlivňují sledovanou veličinu, aniž bychom museli provádět velké množství experimentů.

Tento příspěvek se zabývá sledováním vlivu technologických podmínek na účinnost rozkladu odpadní ovčí vlny alkalicko-enzymovou hydrolýzou, kde v prvním stupni byla vlna zpracována v roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a ve druhém stupni byla podrobena enzymové hydrolýze enzymem Esperase 6.0T. Experimenty byly naplánovány pomocí faktorových pokusů²³ a naměřené výsledky byly zpracovány ve statistickém programu. Vliv vybraných technologických podmínek byl vyhodnocován pomocí statistických ukazatelů.

Experimentální část

Vstupní materiál

Vstupním materiálem byla odpadní ovčí vlna (z ovcí Merino) dodaná z jatek. Základní analytické složení surové ovčí vlny je uvedeno v tabulce 1. Analytická stanovení sušiny, popela a tuku byla provedena podle standardních metod ¹³ a stanovení obsahu dusíku ¹⁴ a síry ¹⁵ bylo provedeno podle metodik AOAC.

Tabulka 1: Analytické složení surové ovčí vlny ¹⁶

Analytické stanovení	Obsah (%)	Směrodatná odchylka (%)
Sušina	91,56	0,13
Popel *	2,33	0,01
Tuk *	8,18	0,92
Dusík *	12,17	0,08
Síra *	2,51	0,28

* vztaženo na sušinu vlny

Použité chemikálie

Veškeré chemikálie použité pro analytická stanovení a hydrolýzu vlny byly dodány firmou Lukeš (ČR).

Enzym Esperase 6.0T (Novozymes, Dánsko) je serinový typ proteinázy používaný k rozkladu látek bílkovinného charakteru. Tento enzym je produkován submerzní fermentací geneticky modifikovaného mikroorganismu *Bacillus* a vyznačuje se výbornou účinností při mírně alkalickém pH.

Použité přístroje

Při práci byly použity následující přístroje: váhy Kern 770 (Německo); inkubátory WTB Binder (Německo); horkovzdušná sušárna Memmert (Německo); vodní lázně GFL, IKA, Schott (vše Německo); míchadla IKA, Hecht, Schott (vše Německo); pH metr WTW (Německo); nožový mlýn Fritsch (Německo); vakuová odparka Heidolph (Německo).

Plánování a vyhodnocení experimentů

Byly provedeny dva bloky experimentů naplánovaných pomocí faktorových pokusů ²³ se dvěma centrálními body. V prvním bloku byl sledován vliv koncentrace alkálie, teploty 1. stupně hydrolýzy a teploty 2. stupně hydrolýzy. Ve druhém bloku experimentů byly sledovány faktory doba 1. stupně hydrolýzy, přídavek enzymu a doba druhého stupně hydrolýzy. Výsledky byly vyhodnoceny v programu Statgraphics 6.0 ¹⁷. Sledované faktory a jejich zvolené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 2, kde jsou dále uvedeny konstantní hodnoty zbývajících faktorů.

Tabulka 2: Hodnoty sledovaných a konstantních faktorů pro enzymovou hydrolýzu ovčí vlny

Sledovaný faktor	Minimální hodnota	Střední hodnota	Maximální hodnota
První blok experimentů			
A1: Koncentrace Ca(OH) ₂ , %	0,2	0,4	0,6
B1: Teplota v 1. st. hydrolýzy, °C	40	60	80
C1: Teplota ve 2. st. hydrolýzy, °C	40	50	60
Konstantní faktory: Doba 1. st. hydrolýzy = 24 h, Přídavek enzymu ** = 5 %, Doba 2. st. hydrolýzy = 24 h Poměr míchání : inkubace = 1 : 3			
Druhý blok experimentů			
A2: Doba 1. st. hydrolýzy, h	6	15	24
B2: Přídavek enzymu, % **	1	3	5
C2: Doba 2. st. hydrolýzy, h	6	15	24
Konstantní faktory: Koncentrace Ca(OH) ₂ = 0,5 %, Teplota v 1. st. hydrolýzy = 80 °C, Teplota ve 2. st. hydrolýzy = 60 °C Poměr míchání : inkubace = 1 : 3			

** vztaženo na navážku suché vlny

Úprava surové vlny

Surová ovčí vlna byla před hydrolýzou nejprve upravena podle následujícího postupu. Nejprve byla vlna vyprána ve vlažné vodě a byla zbavena nečistot. Poté byla vyprána ve vodě s přísadkou malého množství mycího prostředku a nakonec propírána vodou až do odstranění veškerého mycího prostředku. Následovalo odtučnění lipolytickým enzymem Lipex 100T (Novozymes, Dánsko) podle námi navrženého a vyzkoušeného postupu: poměr vlna:voda = 1:50, teplota při odtučňování 40 ± 2 °C, doba odtučnění 24 h, 1 % přísadka enzymu (vztaženo na hmotnost suché vlny), před přidáním enzymu byla hodnota pH upravena na $8 \pm 0,1$ pomocí NaOH o koncentraci 5 mol/dm³. Během odtučňování bylo se směsí několikrát mícháno. Po ukončení odtučnění byla vlna vyprána vlažnou vodou a vysušena v horkovzdušné sušárně při 103 ± 2 °C. Posledním krokem bylo pomletí vlny na nožovém mlýně s velikostí ok síta 1 mm. Takto upravená vlna byla uchovávána při pokojové teplotě v exsikátoru nad vysušeným silikagelem.

Enzymová hydrolýza ovčí vlny

Hydrolýza odpadní ovčí vlny probíhala ve dvou stupních. V prvním stupni hydrolýzy, kdy probíhalo alkalické rozrušení struktury keratinu, bylo k 10 g předupravené vlny přidáno zvolené množství Ca(OH)₂ (viz tabulka 2) a 150 ml vody. Tato směs byla za stálého míchání zahřívána při dané teplotě po zvolenou dobu na vodní lázni a ihned po uplynutí této doby byla směs přemístěna do inkubátoru vyhřátého na stejnou teplotu, kde byla zahřívána bez míchání zbylou dobu. Po uplynutí stanovené doby byla hodnota pH směsi upravena na $9 \pm 0,1$ roztokem NaOH o koncentraci 1 mol/dm³.

Ve druhém stupni, kdy probíhá enzymová hydrolýza, byla nejprve upravena teplota na zvolenou hodnotu (viz tabulka 2) a poté bylo ke směsi přidáno sledované množství enzymu. Směs byla za stálého míchání zahřívána na vodní lázni při sledované teplotě po danou dobu a ihned poté byla směs přemístěna do inkubátoru se stejnou teplotou a zahřívána zbylou dobu bez míchání. Po uplynutí stanovené doby byla směs přefiltrována přes 20 vrstev polyamidové tkaniny s průměrem pórů 150 µm a zbylý nerozpuštěný podíl byl od keratinového hydrolyzátu oddělen odstředěním 15 minut při 4000 ot/min. Kapalný keratinový hydrolyzát byl zahříván 15 minut při 85 ± 2 °C kvůli inaktivaci enzymu a poté zahuštěn na vakuové odparce při 60 ± 2 °C. Nakonec byl v třecí misce vysušen při 60 ± 2 °C a rozetřen na prášek. Tuhá nerozložená fáze byla sušena 24 hodin při 103 ± 2 °C v inkubátoru a po vysušení a vychlazení v exsikátoru byl nerozložený zbytek zvážěn a gravimetricky bylo zjištěno množství rozloženého keratinu.

Analýza keratinového hydrolyzátu

Před analytickým stanovením byl vzorek sušen při 103 ± 2 °C po dobu 8 hodin. Analytické stanovení popela bylo provedeno podle standardních metod¹³. Stanovení obsahu dusíku¹⁴ a síry¹⁵ bylo provedeno podle metodik AOAC.

Výsledky a diskuse

V tabulce 3 je uvedeno množství vlny rozložené v prvním bloku experimentů při zvolených podmínkách. V tomto bloku byly zbývající konstantní podmínky zvoleny takto: Doba 1. st. hydrolýzy = 24 h, přísadka enzymu = 5 % a doba 2. st. hydrolýzy = 24 h. Ze stanovené doby bylo vždy ¼ času mícháno a ¾ času inkubováno bez míchání.

Tabulka 3: Množství rozložené vlny při stanovených podmínkách v prvním bloku experimentů

Běh	Faktor A1: Koncentrace Ca(OH)_2 , %	Faktor B1: Teplota v 1. st. hydrolýzy, °C	Faktor C1: Teplota ve 2. st. hydrolýzy, °C	Množství rozložené vlny, %
1	0,2	40	40	8,44
2	0,2	40	60	15,30
3	0,2	80	40	9,75
4	0,2	80	60	22,44
5	0,4	60	50	19,66
6	0,4	60	50	19,18
7	0,6	40	40	14,87
8	0,6	40	60	24,17
9	0,6	80	40	42,87
10	0,6	80	60	59,15

Množství rozložené vlny při alkalicko-enzymové hydrolýze v druhém bloku experimentů při zvolených podmínkách je uvedeno v tabulce 4. Ve druhém bloku experimentů byly konstantní faktory zvoleny následovně: Koncentrace $\text{Ca(OH)}_2 = 0,5$ %, teplota v 1. st. hydrolýzy = 80 °C a teplota ve 2. st. hydrolýzy = 60 °C. Ze stanovené doby bylo vždy $\frac{1}{4}$ času mícháno a $\frac{3}{4}$ času inkubováno bez míchání.

Tabulka 4: Množství rozložené vlny při stanovených podmínkách v druhém bloku experimentů

Běh	Faktor A2: Doba 1. st. hydrolýzy, h	Faktor B2: Přídavek enzymu, % **	Faktor C2: Doba 2. st. hydrolýzy, h	Množství rozložené vlny, %
1	6	1	6	24,96
2	6	1	24	38,98
3	6	5	6	34,51
4	6	5	24	41,04
5	15	3	15	37,98
6	15	3	15	38,45
7	24	1	6	35,83
8	24	1	24	37,54
9	24	5	6	38,07
10	24	5	24	54,54

** vztaženo na navážku suché vlny

Z výše uvedených výsledků je patrné, že s rostoucími podmínkami roste také množství rozložené vlny. Při maximech sledovaných faktorů bylo rozloženo téměř 60 % odpadní ovčí vlny.

Statistická významnost faktorů

Pro vyhodnocení statistické významnosti zvolených faktorů byla vybrána následující kritéria: Fisherův test, p-hodnota a Paretův diagram. V tabulce 5 jsou uvedeny výsledky Fisherova testu a p-hodnoty pro zvolené experimentální faktory a jejich interakce.

Z výsledků Fisherova testu můžeme odvodit, že všechny faktory a interakce, které dosáhly vyšší hodnoty než je kritická hodnota $F_{krit(1;3)}^{95\%} = 10,13$, mají statistickou významnost a tím i nezanedbatelný vliv na účinnost rozkladu. V prvním bloku experimentů toto kritérium splňují všechny tři faktory a vzájemná interakce faktorů AB. Z těchto faktorů je nejdůležitější faktor A1: Koncentrace Ca(OH)_2 , který dosáhl hodnoty 41,71. Ve druhém bloku experimentů bylo zjištěno, že všechny faktory i interakce mají statistickou významnost. Hodnoty Fisherova testu jsou zde mnohem vyšší než pro faktory v prvním bloku experimentů a proto usuzujeme, že faktory ze druhého bloku experimentů (doby hydrolýzy a přídavek enzymu) více ovlivňují množství rozložené vlny než faktory v prvním bloku experimentů (teploty

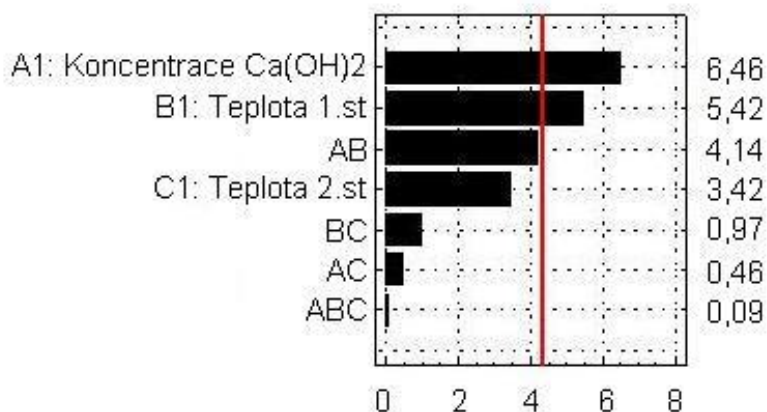
hydrolýzy a koncentrace alkálie). Nejvyšší vliv ze všech faktorů má poté doba 2. stupně hydrolýzy, jejíž F-test dosáhl hodnoty 3347,87.

Podobným způsobem byly vyhodnoceny také výsledky pro p-hodnoty, které nám říkají, že faktory s p-hodnotou nižší než $\alpha = 0,05$ mají s 95 % pravděpodobností vliv na množství rozložené vlny. Čím nižší je p-hodnota, tím větší je vliv faktoru. Z výsledků uvedených v tabulce 5 můžeme vidět, že v prvním bloku experimentů jsou statisticky významné faktory A1 a B1 tedy koncentrace alkálie a teplota v 1. stupni hydrolýzy. Ve druhém bloku experimentů jsou všechny faktory významné a z interakcí není významná pouze interakce AC.

Tabulka 5: Výsledky Fisherova testu a p-hodnoty

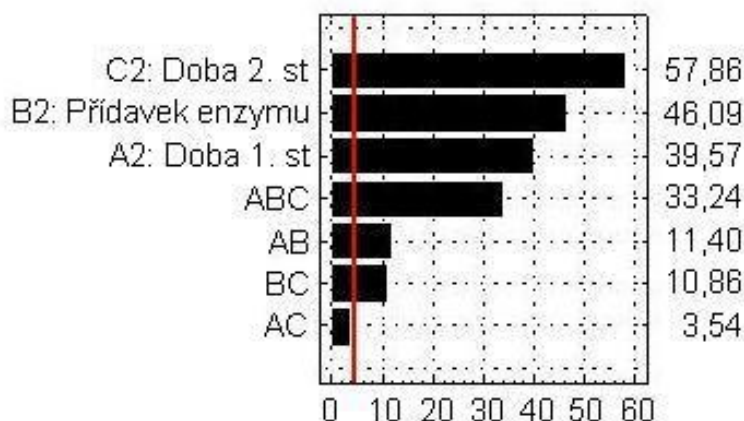
Sledované faktory	F-test	p-hodnota
A1: Koncentrace $\text{Ca}(\text{OH})_2$	41,71	0,0231
B1: Teplota v 1. st. hydrolýzy	29,36	0,0324
C1: Teplota ve 2. st. hydrolýzy	11,72	0,0758
Interakce AB	17,11	0,0538
Interakce AC	0,21	0,6966
Interakce BC	0,94	0,4429
Interakce ABC	0,01	0,9393
A2: Doba 1. st. hydrolýzy	1566,16	0,0006
B2: Přídavek enzymu	2124,14	0,0005
C2: Doba 2. st. hydrolýzy	3347,87	0,0003
Interakce AB	129,93	0,0076
Interakce AC	12,56	0,0713
Interakce BC	117,96	0,0084
Interakce ABC	1104,93	0,0009
$F_{krit(1;3)}^{95\%} = 10,13$		$\alpha = 0,05$

Na obrázcích 1 a 2 jsou znázorněny Paretovy diagramy pro první (obrázek 1) a druhý (obrázek 2) blok experimentů. Podle obrázku jedna jsou statisticky významné faktory A1: Koncentrace $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a B1: Teplota 1. st. hydrolýzy, které jako jediné přesahují zvýrazněnou hranici statistické významnosti. Z těchto dvou faktorů má vyšší vliv na účinnost rozkladu koncentrace alkálie.



Obrázek 1: Paretův diagram pro 1. blok experimentů

Na obrázku 2 je viditelné, že kromě interakce AC, všechny ostatní faktory přesahují hranici statistické významnosti, a proto můžeme usuzovat, že tyto faktory mají velký vliv na množství rozložené odpadní ovčí vlny. Z diagramu je dále patrné, že nejvyšší vliv má doba ve 2. stupni hydrolýzy.



Obrázek 2: Paretův diagram pro 2. blok experimentů

Rovnice rozkladu

Z naměřených hodnot byly sestaveny následující rovnice křivek popisujících vliv experimentálních faktorů na množství rozložené vlny.

Pro první blok experimentů:

$$Y_1 = 15,45 - 57,1A - 0,56B + 0,02C + 1,52AB + 0,16AC + 6,57 \cdot 10^{-3} BC + 3,59 \cdot 10^{-3} ABC \quad (1)$$

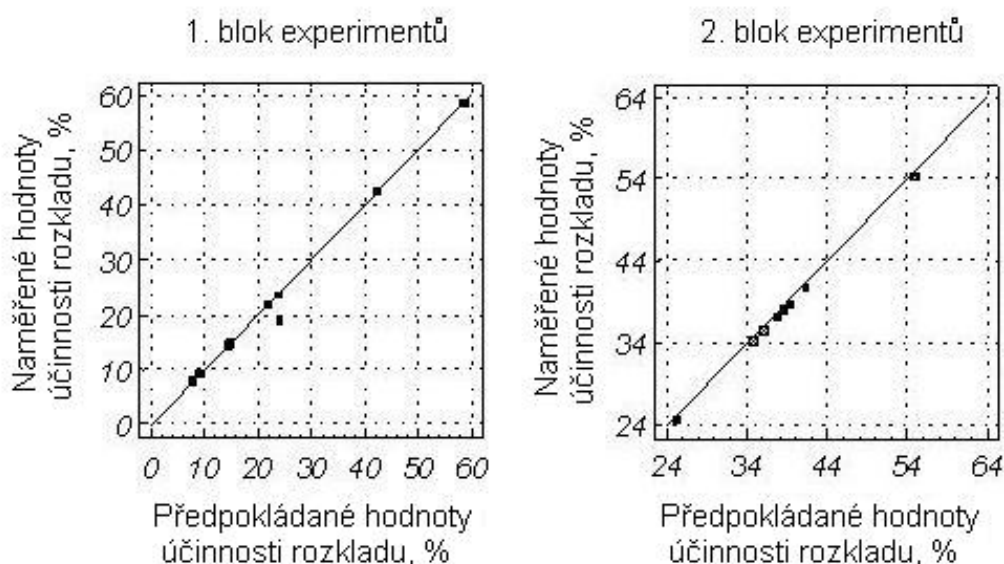
Korelační koeficient $R^2 = 0,98$

Pro druhý blok experimentů:

$$Y_2 = 11,06 + 1,04A + 4,24B + 1,21C - 0,21AB - 0,06AC - 0,21BC + 0,02ABC \quad (2)$$

Korelační koeficient $R^2 = 0,99$

Přesnost měření a shodnost výsledků účinnosti rozkladu s matematickým modelem lze zjistit z grafů uvedených na obrázku 3. V případě rovnosti naměřených a předpokládaných výsledků účinnosti rozkladu by všechny body v grafu (naměřené hodnoty) ležely na znázorněné přímce. Jak je vidět na obrázku 3, tak v obou blocích experimentů naměřené hodnoty leží na přímce nebo v její blízkosti, z toho můžeme vyvodit, že námi naměřené hodnoty (tabulky 3 a 4) jsou velmi blízké hodnotám matematického modelu (rovnice (1) a (2)) vytvořeného statistickým programem Statgraphics.



Obrázek 3: Grafy naměřených vs. předpokládaných hodnot účinnosti rozkladu vlny

Analytické složení keratinových hydrolyzátů

Složení keratinových hydrolyzátů připravených podle běhu 1 a běhu 10 u obou bloků experimentů je uvedeno v tabulce 6. Z tabulky je patrné, že u všech zkoumaných hydrolyzátů vzrostl obsah popelovin oproti surové vlně, což je způsobeno tím, že roztok Ca(OH)_2 nemohl být oddělen od keratinového hydrolyzáta. U analytického stanovení dusíku a síry jsou obsahy v keratinovém hydrolyzáta podobné obsahům v surové vlně. Výjimkou je hydrolyzát z běhu 1 v prvním bloku experimentů, u kterého byl zjištěn úbytek dusíku a naopak nárůst obsahu síry.

Tabulka 6: Složení keratinových hydrolyzátů^{18, 19}

Složení	1. blok experimentů		2. blok experimentů	
	Běh 1	Běh 10	Běh 1	Běh 10
Popel, % ***	34,65	24,13	19,88	15,28
Dusík, % ***	6,85	11,10	10,14	11,00
Síra, % ***	6,07	2,98	1,81	3,24

*** vztaženo na sušinu

Závěry

Hlavním cílem této práce bylo zjistit a zhodnotit vliv jednotlivých experimentálních faktorů na účinnost rozkladu odpadní ovčí vlny. Rozklad vlny byl proveden ve dvou stupních nejdříve roztokem Ca(OH)_2 a ve druhém stupni proteinázou Esperase 6.0T. Při maximech sledovaných faktorů bylo dosaženo téměř 60% rozkladu odpadní vlny. Výsledky rozkladu byly poté statisticky vyhodnoceny v programu Statgraphics, ve kterém byl proveden Fisherův test, byla zjištěna p-hodnota a byl vykreslen Paretův diagram. Podle těchto tří kritérií nejvíce ovlivňují množství rozložené vlny tyto faktory A1: Koncentrace Ca(OH)_2 a B1: Teplota v 1. st. hydrolyzy z prvního bloku experimentů a všechny tři faktory z druhého bloku experimentů. Celkově největší vliv na množství rozložené vlny měl faktor C2: Doba 2. st. hydrolyzy, jehož hodnota pro Fisherův test byla nejvyšší ze všech a naopak jeho p-hodnota byla ze všech nejnižší. Stejně informace byly získány také z Paretových diagramů. Zjištěné výsledky nám pomůžou při dalším výzkumu a optimalizaci technologického postupu přípravy keratinových hydrolyzátů, které mohou najít své uplatnění v zemědělství nebo průmyslu.

Poděkování

Autoři děkují MŠMT ČR za finanční podporu výzkumu formou grantu MSM 7088352102 a také UTB ve Zlíně za poskytnutí prostředků z grantu IGA/4/FT/10/D.

Literatura

- 1 <http://www.cirfs.org/Portals/0/World%20Production.bmp>, staženo 6.1.2011.
- 2 Simpson, W. S., Crawshaw, G. H.: *Wool: Science and technology*. Woodhead Publishing, 2002.
- 3 Coward-Kelly G., Chang C., Agbogbo F. K., Holtzaple M. T.: *Bioresour. Technol.* 97, 1337 (2006).
- 4 Kurbanoglu E. B., Algur O. F., Zulkadir A.: *Ind. Crop. Prod.* 19, 225 (2004).
- 5 Schrooyen P.: *Thesis*. University of Twente, Enschede, The Netherlands, 1999.
- 6 Correa A. P. F., Dariot D. J., Brandelli A.: *Int. Biodeter. Biodegr.* 64, 1 (2010).
- 7 Chao Y.-P., Xie F.-H., Yang J., Lu J.-H., Qian S.-J.: *J. Environ. Sci.* 19, 1125 (2007).
- 8 Lateef A., Oloke J. K., Gueguim Kana E. B., Sobowale B. O., Ajao S. O., Bello B. Y.: *Int. Biodeter. Biodegr.* 64, 162 (2010).
- 9 Kaul S., Sumbali G.: *Mycopathologia.* 139, 137 (1997).
- 10 Krejčí O., Mokrejš P.: *Waste Forum* 3, 35 (2010) dostupné z <http://www.wasteforum.cz/archiv.html>, staženo 6.1.2011.
- 11 Montgomery D. C.: *Design and analysis of experiments*. J. Wiley, 2007.
- 12 Felix M.: *Matematickostatistické metody v chemickém průmyslu*. SNTL, Praha 1962.
- 13 Davídek J.: *Laboratorní příručka analýzy potravin*. SNTL, Praha 1981.

- 14 Association of Analytical Communities: *Official methods of analysis of AOAC International*. Method 960.52*. AOAC International, 1998.
- 15 Association of Analytical Communities: *Official methods of analysis of AOAC International*. Method 955.48*. AOAC International, 1998.
- 16 Krejčí O., Mokrejš P.: 56. konference chemického a procesního inženýrství CHISA 2009, Srní, 19. – 22. října 2009, Sborník (Halfar R.), B4.6, Str. 121.
- 17 Munugistic Inc.: Statistical Graphic System Statgraphics 6.0, USA 1992.
- 18 Brázdová L.: *Diplomová práce*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2010.
- 19 Jandíková G.: *Bakalářská práce*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín, 2010.

Monitoring the significance of selected technological conditions at enzyme hydrolysis of waste sheep wool

Ondřej Krejčí, Pavel Mokrejš

Tomas Bata University in Zlín, Faculty of Technology, Department of Polymer Engineering, Nám. T. G. Masaryka 275, 76272, Zlín, e-mail: o.krejci@centrum.cz

Summary

Every year a big amount of waste sheep wool is produced worldwide, which has not adequate utilisation. Wool can be treated by hydrolysis to keratin hydrolysates, which can be used in many technical, agricultural and cosmetic branches. During waste wool treatment it is necessary to monitor many technological conditions affecting decomposition efficiency. This article deals with evaluation of six important factors (concentration of alkali, time and temperature in 1st step of hydrolysis, addition of enzyme and time and temperature in 2nd step of hydrolysis) and their effect on the amount of decomposed wool through alkali-enzymatic hydrolysis. Experiments were divided into two blocks and planned by factorial-tests. Obtained data were analyzed in statistical software; three indicators of statistical significance (Fisher test, p-value, Pareto chart) were monitored. After hydrolysis of waste sheep wool almost 60 % of decomposition effectivity was achieved. Time in 2nd step of hydrolysis was evaluated as the factor with greatest effect on the amount of hydrolysed wool.

Keywords: sheep wool, enzyme hydrolysis, keratin hydrolysate, factorial-tests.

Alpha-Hemihydrate Made by Gypsum-Fibre-Board Waste

M. Hartmann, H.-B. Fischer^{a)}, W. Aschern^{b)}

^{a)}Bauhaus-Universität Weimar, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Weimar, Germany

^{b)}Lindner GFT GmbH, Dettelbach, Germany

Summary

Up to now the accrued waste material of gypsum-fibre-board production has been disposed liable for costs. Recycling the material is increasingly becoming of ecological and economic relevance. The paper introduces first results obtained by autoclaving gypsum-fibre-board waste in order to gain an appropriate plaster for the GFB production.

Pure dehydrated gypsum dust has a high degree of fineness and a high nucleation rate in the autoclave. Thus, the formed hemihydrate crystals are too small to use more than 20 % in production cycle. On the basis of extensive experiments a high-quality α -hemihydrate could be produced, consisting of 50 % recycled material. If succinic acid was used the plaster has well-developed hexagonal prisms and a hemihydrate content of more than 92 %. The fifty-fifty recycled hemihydrate can be returned to the production cycle up to 100 %, quasi as the only binder-component.

Keywords: Alpha-Hemihydrate, gypsum-fibre-board, differential calorimetry, X-ray diffraction analysis

Introduction

Climate protection is one of the most fundamental and controversial subject matter of our present-day society. Saving raw materials and recycling waste products have a major importance amongst the environmental protection measures. The practical application of high-quality recycling products is of economic interest for gypsum board (GB) and gypsum-fibre-board (GFB) industry and has therefore economical and ecological significance¹⁰.

The objective of this study is to convert accrued waste material of the GFB production into a settable calcium sulphate. The conversion of gypsum into hemihydrate can proceed under wet conditions forming α -hemihydrate (e.g. autoclaving) or dry conditions forming β -hemihydrate (e.g. calcining)¹⁸. Up to now there is no common understanding concerning the structural differences between the two forms. According to^{15, 8, 18, 6} there are no crystallographic differences, the α - and β -forms differ only in size and arrangement of the crystals. On the contrary^{2, 17} reference to X-ray diffraction studies, NMR spectroscopic investigations and Raman spectra which suggest structural variations. However, corresponding to the general current state of science, the two forms of hemihydrate differ in their reactivity with water and the strength of the hydration products. Numerous scanning electron microscopic studies show that α -hemihydrate consists of well-formed idiomorphic crystals with sharp crystal edges whereas β -hemihydrate consists of flaky particles made up of small crystals^{14, 8, 11, 17}. α hemihydrate, compared to the β -form, has several advantages for the purpose of converting waste gypsum. Hemihydrate produced under dry conditions needs much more water to achieve equal consistency. It can be assumed that a considerable degree of the water is consumed to fill the pores of the fissured β -hemihydrate surface. Furthermore the greater surface area needs much more water to form an adsorption layer¹⁵. The lower water demand of α -hemihydrate consequentially leads to a higher mechanical strength of the setting product and saves drying energy.

Besides the attempts to dispose gypsum waste, a number of publications deal with recycling of waste gypsum board and returning it to the production cycle^{4, 13}. Significant improvements are shown in¹³ where sieved GB-waste is treated in a wet process using several nitrates, chlorides and sulphates.

Preliminary investigations and experiences of above-named literary sources recommend autoclav method to obtain large plate-like crystals. The paper introduces first results obtained by autoclaving GFB-waste in order to gain an appropriate plaster for the gypsum-fibre-board production.

Experimental

The gypsum waste is composed of abrasive dust and trimming dust, consisting of fine particles (BET-surface 6 m²/g). In order to gain sufficiently large hemihydrate crystals, autoclaving GFB-waste is advisable to produce plaster which generate high strength. Temperature and holding time of the production process have a considerable influence on the size of the hemihydrate and consequently for the setting product. The higher the dehydration temperature and the longer the dehydration time, the larger the crystals of the setting product dihydrate¹⁶. Depending on the source of raw material, α hemihydrate precipitates in large and well-developed hexagonal prisms with a small aspect ratio or large needle-like crystals with a high aspect ratio¹¹. To avoid formation of acicular α hemihydrate crystals for example succinic acid can be added to generate commercial quality¹¹. In this present study iron sulphate (IS), oxalic acid (OA) and succinic acid (SA) were used to influence the hemihydrate crystal size and morphology. Therefore individual concentrations of 0.1 %, 0.3 % and 1.0% were added. The phase composition was regulated by using different temperatures and holding periods. The aim was to produce a maximized amount of α hemihydrate but using less as possible energy at the same time.

The gypsum waste was therefore treated by a discontinuously working pressure stirring-vessel (stirred autoclave) in pilot plant scale (164 liter). Steam jacketing is heating up from 20 °C to 115 °C within 15 minutes. The test series consist of four temperatures (105°C, 115°C, 120°C 130°C) and six holding times, counting from the point of time when the target temperature is achieved (zero time, 10 min, 30 min, 1 h, 2 h, 5 h). The material was removed after the fixed points of time, quickly but gently dried ($\leq 40^\circ\text{C}$) and characterised with help of the ignition loss method. Selected samples were extensively analyzed using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction analysis (XRD) and differential calorimetry (DCA). The most important results of these numerous samples are presented below.

Attempts of segregating fibres from the waste-gypsum were successful, even if not all fibres could be detached from the conglomerate. However, material treated by the air separator did not show any significant advantages compared to the untreated waste. Neither crystal size and morphology nor filterability exhibited noticeable improvements, thus untreated dust was used in the present research.

Results

The SEM micrographs in figure 1 clearly show unusual crystal sizes and morphology compared to commercial α hemihydrate^{3, 5, 11}. Despite the low temperature the crystals are very small, independent of the respective additives.

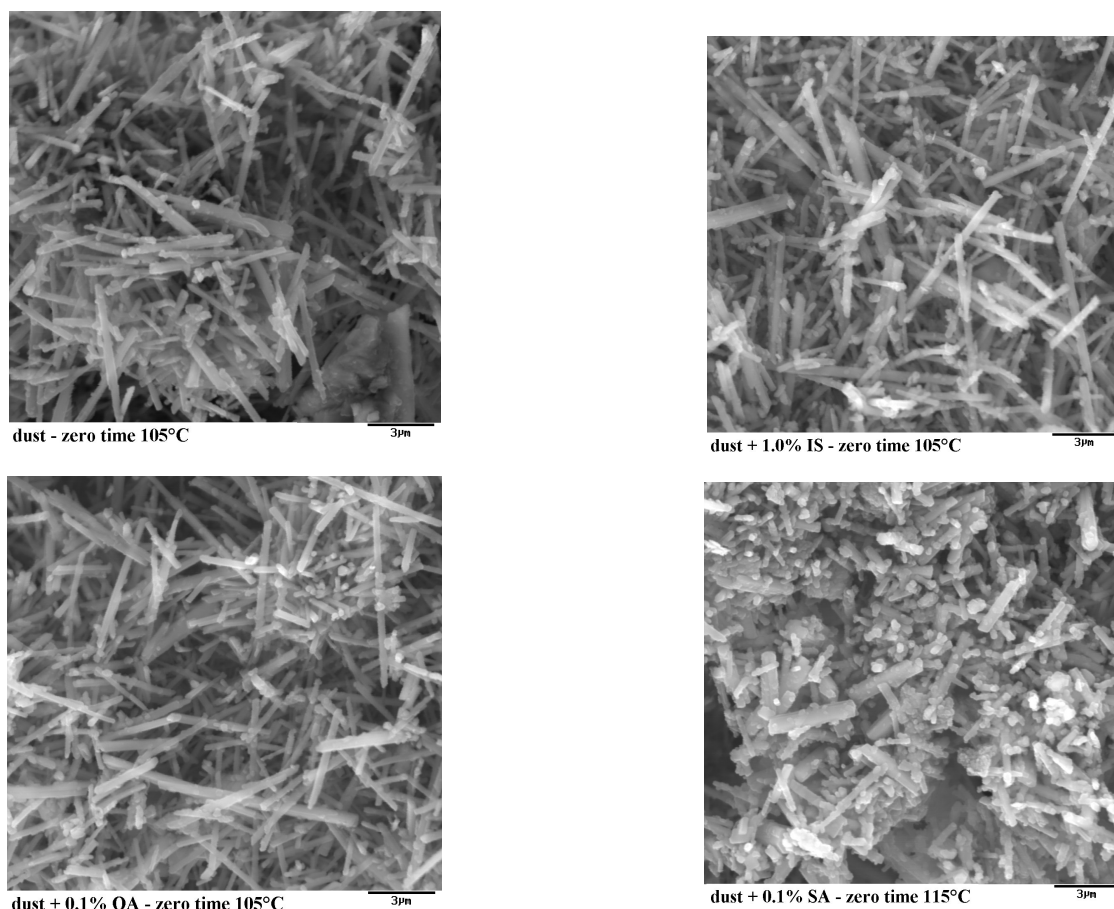


Figure 1: SEM micrographs of α -hemihydrate samples - sampling at zero time

The addition of iron sulphate and oxalic acid generate no significant differences in the crystal appearance. When succinic acid was used, the morphology changed to small stubby crystals with a small aspect ratio.

The low aspect ratio is desirable as it leads to a quick filterability in the production process of GFB. However, the shown crystal size involves disadvantageous impact. To ensure quick filterability of slurry the crystals possess too small sizes. Furthermore, undersized crystals accelerate the initial setting time too much and decrease the mechanical properties of the final product. To avoid this problem¹³ utilized only about 10% of the small-sized recycle-plaster as raw material for gypsum board production and tried to enlarge the crystal size. Accordingly the quantity of recycled hemihydrate, which can be added to the process, depends on the crystal size. It is therefore preferable to produce larger crystals than shown in figure 1.

To investigate the reactivity of the samples and to prove the phase composition, detected by ignition loss, DCA analysis was performed. As can be seen in figure 2, at zero time, when the required temperature was just reached, a highly reactive material is already formed. XRD analysis confirmed the conversion into hemihydrate and detected a residual content of maximum 4.0 % dihydrate. Additional application of energy led to increasing anhydrite contents and retarded the hydration reaction. After 10 minutes of dehydration the crystal size and morphology remained unchanged and no dihydrate could be found.

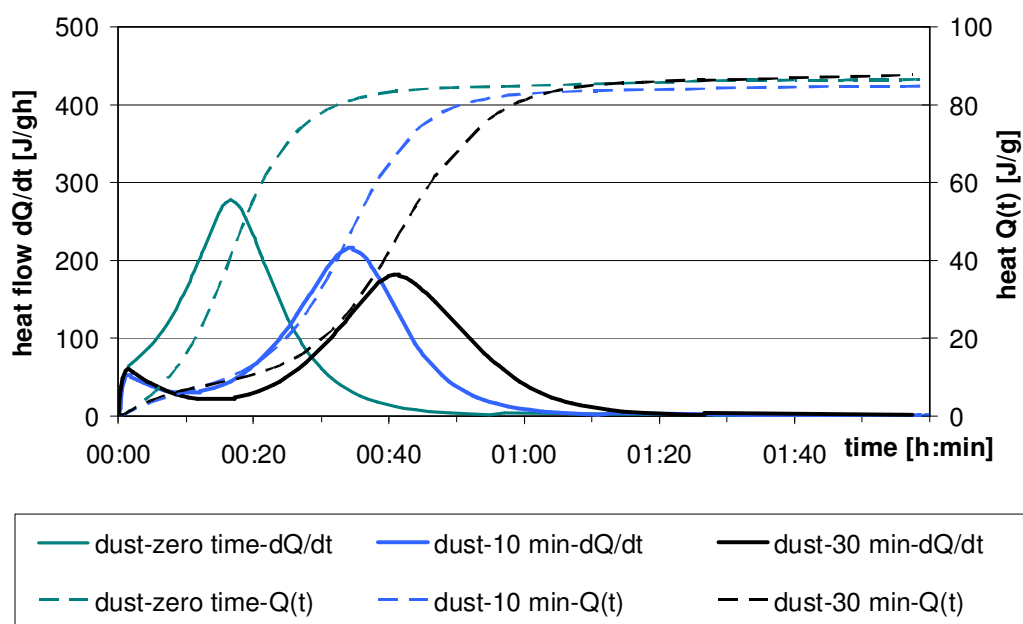


Figure 2: Heat and heat flow of waste material at zero time as well as after 10 and 30 minutes of further autoclaving (105 °C, without additives)

Using an autoclave temperature of 105 °C heat flow and ignition loss refer to a quick phase conversion, which can be further accelerated by use of succinic acid, figure 3.

Considering SEM micrographs of the SA accelerated sample, the high reactivity of material is caused by an increased nucleation rate. An initial high amount of nucleus causes a lot of small crystals at the end of reaction. Critical nucleus size decreases with increasing supersaturation and therefore the supersaturation influences the crystal size^{9, 12, 7}.

Fast reaction and consequently short setting times are usually desirable. However, taking into account the small crystal sizes in figure 1, additional downscale of the hemihydrate crystals can generate disadvantages, as mentioned earlier.

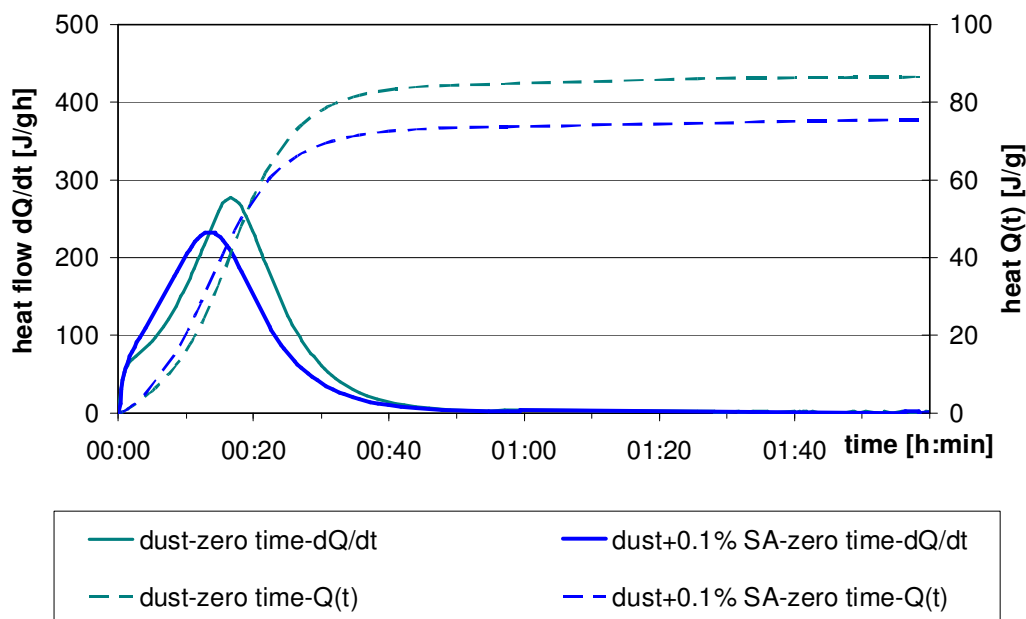


Figure 3: Heat and heat flow of waste material at zero time (reference 105 °C and succinic acid 115 °C)

Furthermore a decrease of the maximum heat flow and the total amount of heat is displayed in figure 3. This behaviour is known from accelerating admixtures, whereat¹ differentiated between accelerating agents which increase the hydration intensity and accelerating agents which leads to an earlier onset of the reaction. It can be concluded, if succinic acid is used in the autoclave process, the plaster hydration starts earlier and even smaller crystals precipitate. A shift to a lower rate of growth, which is typical for low supersaturations, could not be realized by reduced temperatures or additives.

If a pure flue gas desulphurisation (FGD) gypsum was treated by autoclave, large α -hemihydrate crystals with low reactivity precipitate. In order to realize medium growth rates, mixtures of 50 % waste gypsum and 50 % FGD gypsum were investigated.

Figure 3 distinctly presents the increased α -hemihydrate crystal size due to the use of 50 % waste gypsum and 50 % FGD gypsum, compared to the reference. The application of SA led to formation of remarkably larger and well-developed hexagonal prisms, like common α -hemihydrate crystals precipitated in autoclave process.

XRD analyses showed hemihydrate contents of more than 92 % and the reactivity was acceptable. Experiments to accelerate the hydration of this hemihydrate are in process.

In further examinations filterability, influence on GFB setting time and GFB mechanical properties will be tested. The first trials of practical tests, carried out in the gypsum-fibre-board production, shows promising results.

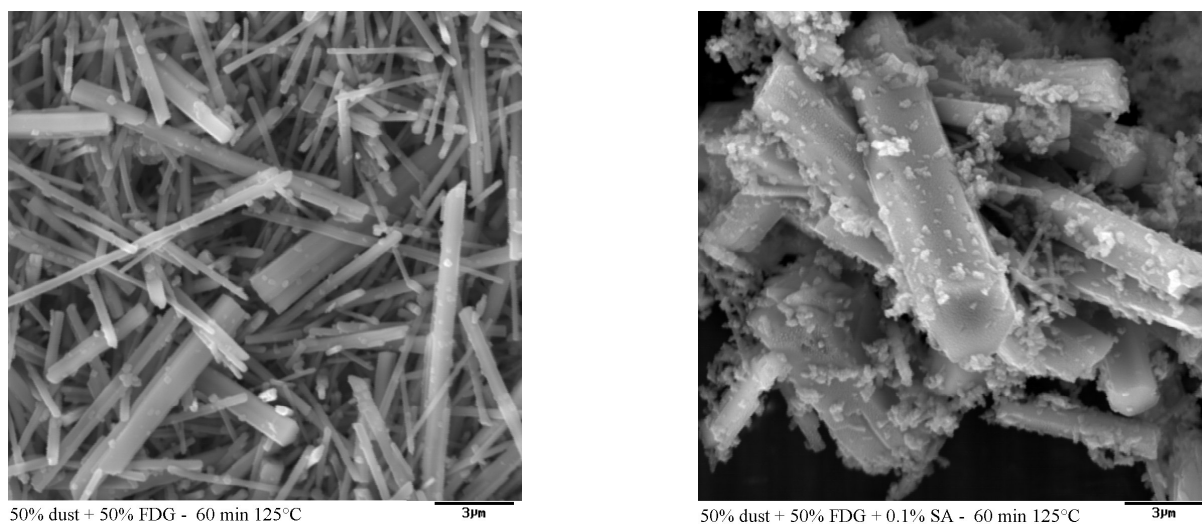


Figure 4: SEM micrograph of α -hemihydrate samples dehydrated from 50% dust and 50% FDG gypsum without any additives (left) and with 0.1% succinic acid (right)

Conclusion

Up to now the accrued waste material of gypsum-fibre-board production has been disposed liable for costs. Therefore investigations were made to recycle the waste material by autoclaving. Pure gypsum-fibre-board waste consists of very fine particles, which lead to extremely quick nucleation. The resulting α hemihydrate crystals are too small for substitute more than 20 % of the raw material in the gypsum-fibre-board production. Only the use of succinic acid has a significant impact on the aspect ratio. Anyway, this change does not improve the hemihydrate quality, because of the small crystal size. The dehydration of FGD gypsum requires higher temperatures and longer holding times, it results furthermore in large α hemihydrate crystals with low reactivity. Blending of waste gypsum and FGD gypsum verifiable connect the advantages of both materials.

On the basis of extensive experiments a high-quality α -hemihydrate could be produced, consisting of 50 % recycled material. If succinic acid was used the plaster has well-developed hexagonal prisms and a hemihydrate content of more than 92 %. The fifty-fifty recycled hemihydrate can be returned to the production cycle up to 100 %, quasi as the only binder-component.

We gratefully thank the Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) for financial support.

References

1. Fischer, H.-B. (1992): Zum Einfluß chemischer Zusätze auf die Hydratation von Branntgips - Konduktometrische Untersuchungen. Diss., Hochschule für Architektur und Bauwesen, Weimar, 1992
2. Follner, S., Wolter, A., Preusser, A., Indiris, S., Silber, C., Follner, H.: The Setting Behaviour of α - and β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ as a Function of Crystal Structure and Morphology, *Crystal Research and Technology*, No. 10, 2002, 1075-1087
3. Freyer, D.: Can mixtures of α - and β -hemihydrate be quantified by means of thermoanalysis?, *ZKG*, 2009, No. 3, 47-53
4. Hamm, H., Hüller, R., Demmich, J.: Recycling von Gipsplatten, *ZKG*, 2007, No. 5, 68-74
5. Hartmann, M.: Spezielle Gipsbindemittel – Charakterisierung und Beeinflussung der Hydratation. Diplomarbeit. Bauhaus-Universität Weimar. 2008
6. Hummel, H.-U., Freyer, D., Schneider, J., Voigt, W.: Die Wirkung von Additiven auf den Kristallhabitus von Alpha-Calciumsulfat-Hemihydrat- Experimentelle Befunde und molekulare Simulation, 15. Ibausil, 2003, Band 1, 0175- 0188
7. Hüniger, K.J., Henning, O.: Zur Bildung von Gipsfaserkristallen aus wässrigen Lösungen, *Silikattechnik* 39, 1988, 21-24
8. Kunzel, H.-J., Hauner, M.: Chemische und kristallographische Eigenschaften von Calciumsulfat-Halbhydrat und Anhydrit III, *Zement Kalk Gips*, 1987, No. 12, 628-632
9. Matz, G.: Kristallisation- Grundlagen und Technik. Zweite Auflage 1969, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg
10. Meier, R. H.: Gips-Recycling senkt Abfallkosten, *Applica*, 2007, 14-16
11. Müller, M.: Vergleich der Bildung von α -Halbhydrat aus REA- und Naturgipsen in einem Autoklavenprozess. Diss., Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1992
12. Wilke, K.-Th.: Kristallzüchtung, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1988
13. Kojima, Y., Yasue, T.: Synthesis of large plate-like gypsum dihydrate from waste gypsum board, *Journal of European Ceramic Society* 26, 2006, 777-783
14. Knauf, A.N., Krönert, W., Haubert, P.: Rasterelektronenmikroskopische Beobachtungen bei der Hydratation von α - und β - Calciumsulfat-Halbhydrat, *Zement Kalk Gips*, 1972, No. 11, 546-552
15. Šatava, V., Ist α - oder β -Gips besser?, *Sprechsaal Keramik, Glas, Email*, 1970, 792-798
16. Šatava, V., Zubuzek, B.: Gipsschlammaufbereitung durch Rekristallisation zu sphärolithischen Körnern, *Zement Kalk Gips*, 1973, No. 11, 518-522
17. Singh, N. B., Middendorf, B.: Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2007, 57-77
18. Spät, H.: Die neuesten Erkenntnisse der Gipsforschung, *Zement Kalk Gips*, 1951, No. 4, 246 - 248

Výroba alfa hemihydrátu z odpadu ze sádrovláknitých desek

M. Hartmann, H.-B. Fischer^{a)} W. Aschern^{b)}

^{a)}Bauhaus-Universität Weimar, F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Weimar, Germany

^{b)}Lindner GFT GmbH, Dettelbach, Germany

Souhrn

Doposud bylo spojeno hromadění odpadu ze sádrovláknitých desek především s výdaji na jeho likvidaci. Recyklace tohoto odpadu nabývá stále větší ekologické i ekonomické významnosti. Tento příspěvek představuje první výsledky výzkumu zaměřeného na možnosti autoklávování odpadu ze sádrovláknitých desek (GFB) za účelem zpětného získání vhodného pojiva pro jejich výrobu.

Čistý dehydrovaný sádrový prášek má vysoký stupeň jemnosti a vysokou rychlost nukleace v autoklávu. Takto vytvořené krystaly hemihydrátu jsou však velmi malé na znovupoužití ve výrobě ve větším množství jak 20 %. Na základě rozsáhlých experimentů byl vytvořen postup pro produkci vysoce kvalitního hemihydrátu s obsahem až 50 % recyklatu. Při použití kyseliny jantarové má nové pojivo velmi dobře vyvinuté krystaly v podobě hexagonálních hranolů a obsah hemihydrátu je vyšší než 95 %. Při poměru 50:50 u pojiva z recyklovaného hemihydrátu může být až 100 % GFB odpadu navráceno nazpět do výroby, jako částečná náhrada za pojivo.

Klíčová slova: alfa sádra, sádrovláknité desky, diferenční kalorimetrie, XRD analýza.

Studium složení plyných produktů zplyňování vybraných druhů polymerních odpadů v laboratorních podmínkách

Jiří FIEDOR, Kateřina STEPKOVÁ, Barbora GRÝCOVÁ, Karel OBROUČKA

VŠB-Technická univerzita Ostrava, Centrum environmentálních technologií,

17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba

E-mail: jiri.fiedor@vsb.cz, katerina.stepkova@vsb.cz, barbora.grycova@vsb.cz, karel.obroucka@vsb.cz

Souhrn

Příspěvek shrnuje dílčí výsledky výzkumu zplyňování vybraných druhů polymerních materiálů na sestavené laboratorní zplyňovací jednotce. Byl proveden jednak zkušební provoz v inertních reakčních podmínkách a dále pak byla provedena série měření pro pneumatiky, pryžová těsnění oken autovraků, stříbrné části světel automobilů a směsi pneumatik s vybranými termoplasty, a to za různých procesních podmínek, přičemž zplyňovacím médiem byl zvolen vzduch.

Klíčová slova: Zplyňování polymerů, laboratorní jednotka, produkty zplyňování, složení plyné frakce, procesní podmínky.

Úvod

Zplyňování je termochemický proces, při kterém se organická hmota rozkládá na hořlavé plyny působením vysoké teploty, která přesahuje mez její chemické stability. Hlavní rozdíl mezi přímým spalováním a zplyňováním paliv je, že spalováním se energie obsažená v palivu využije přímo na energii tepelnou, ale procesem zplyňování se energie obsažená v palivu transformuje na energii vázanou na plynou fázi. Oproti běžnému spalování je plyn produkovaný při zplyňování složen převážně z H_2 a CO . Zatímco při spalování mohou vznikat komplexní sloučeniny včetně nebezpečných škodlivých látek, jako jsou například dioxiny a furany, při zplyňování dochází k rozkladu těchto látek na základní složky produkovaného plynu.

Množství a složení produkované plyné fáze je závislé jednak na procesních podmínkách zplyňování, jako jsou rychlost ohřevu zplyňovací komory, dosažená teplota zplyňování, množství oxidačních medií v reakčním prostoru a jednak na složení vstupního zplyňovaného materiálu. Složení plastových odpadů produkovaných jak v komunální, tak i v různých průmyslových odvětvích, případně zemědělství je v současné době velmi rozmanité a tato rozmanitost v posledních letech stoupá s vývojem nových plastových materiálů. V následujícím textu budou uvedeny dílčí výsledky výzkumu možností zplyňování vybraných druhů plastových odpadních materiálů v laboratorních podmínkách, u nichž byl proveden výzkum termochemických vlastností.

Vlastnosti materiálů použitých pro měření experimenty

Pro účely výzkumu termochemických vlastností polymerních odpadů byly odebrány a analyzovány vzorky odpadních látek tak, aby bylo pokryto co nejširší spektrum různých druhů plastových materiálů. Celkem bylo odebráno a analyzováno 42 vzorků různých druhů plastových odpadů. Vzorky odebraných odpadních látek dodaných do laboratoře k analýzám bylo nutno upravit tak, aby vyhovovaly zejména z hlediska požadované zrnitosti a obsahu vlhkosti. Vzorky byly nejdříve upravovány drcením na laboratorním nožovém mlýnu Testchem LMN, poté homogenizovány kvartací a prosety na automatickém prosévacím zařízení Testchem PRP. Takto připravené vzorky byly ihned analyzovány na obsah vody, popela, prchavé hořlaviny a pevného uhlíku; pro provedení elementární analýzy (C, H, N, S, O), stanovení spalného tepla a obsahu chloru byly vzorky dodány v bezvodém stavu.

Parametry obsah vlhkosti, popela, prchavé hořlaviny a pevného uhlíku byly stanoveny metodou termogravimetrické analýzy na Termogravimetrickém analyzátoru LECO TGA 601. Metoda je založena

na postupném zahřívání vzorku v definované atmosféře dle normovaných postupů a je sledován úbytek hmotnosti vzorků v závislosti na vzrůstající teplotě.

Pro stanovení elementárního složení byly vzorky dodány v bezvodém stavu, tedy vysušeny do konstantní hmotnosti a upraveny prosevem na automatické prosévací jednotce na zrnitost menší než 0,2 mm. Elementární analýza, provedená na přístroji EURO EA – 3000, pracujícím na principu plynové chromatografie, stanovila hmotnostní procentuální obsah dusíku (N), uhlíku (C), vodíku (H), síry (S) a kyslíku (O) v jednotlivých vzorcích. Takto získané hodnoty charakterizují vzorek v bezvodém stavu; hodnoty bylo nutno přepočítat na původní stav vzorku.

Hodnota spalného tepla vzorků v bezvodém stavu byla stanovena kalorimetricky na přístroji LECO AC – 350. Výhřevnost spalitelných odpadů byla vypočtena dle vzorce pro výpočet výhřevnosti při konstantním tlaku uvedeném v normě ČSN ISO 1928¹ a to na základě laboratorně stanovených hodnot spalných tepel a obsahu vodíku, kyslíku, dusíku a vlhkosti.

Obsah celkového chloru byl stanoven podle normovaného postupu, kdy byl vzorek odpadu spálen v kalorimetrické bombě, převeden do roztoku a stanoven obsah celkového chloru metodou iontové chromatografie jako Cl⁻ na iontovém chromatografu firmy WATERS. Výsledky analýz vzorků v původním stavu jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Vlastnosti sledovaných odpadních materiálů

	Pneumatiky	Těsnění oken automobilů	Stříbrné části světel	HDPE	PET
Vlhkost [hm. %]	0,8	0,5	0,3	0	0,4
Popel [hm. %]	3,9	27,2	8,2	0,5	0,6
Prchavá hořlavina [hm. %]	66,9	55,3	85,4	99,5	87,8
Pevný uhlík [hm. %]	28,4	17,0	6,1	0	11,2
Spalné teplo [kJ/kg]	39368	28903		44394	31965
Výhřevnost [kJ/kg]	37718	27822	34260	41383	29473
C [hm. %]	87,1	63,5	75,3	85,0	73,3
H [hm. %]	7,7	5,0	7,8	14,2	12
N [hm. %]	0,5	0,2	3,4	0,2	0,1
S [hm. %]	0,7	1,7	0,3	0,0	0,0
O [hm. %]	0,7	22,0	4,8	0,1	13,6
Cl [hm. %]	0,1	8,5	0,63	0,05	0,07

Laboratorní aparatura

Pro laboratorní pokusy zplyňování byla sestavena laboratorní zplyňovací jednotka, která se skládá z trubkové pece LT 50/300/13 firmy LAC, chladiče a tlakových láhví na N₂ a technický vzduch. Reakčním prostorem je ve zmiňované peci keramická trubka ohřívána elektricky zevnějšku, v horní i dolní části opatřena grafitovou zátkou s otvory pro přívod a odvod zplyňovacích médií.

Oba druhy technických plynů byly přivedeny hadičkou do spodní části reakčního prostoru a utěsněny teplu odolným silikonovým tmelem, přičemž vedení vzduchu prochází přes instalovaný průtokoměr.

Na horní části keramické trubky je zavěšen vyrobený kovový kelímek s perforovaným dnem, do kterého je vkládán zplyňovaný vzorek odpadního materiálu, který je upraven na nožovém mlýně a prosévací jednotce na zrnitost pod 5 mm. Z horní grafitové zátky je odváděn plyný produkt teplu odolnou teflonovou hadičkou do chladiče (opět utěsněno teplu odolným silikonovým materiálem) a následně do zásobníku na kapalný produkt a nezkondenzovaný podíl mimo prostor laboratoře. Odvod nezkondenzovaného podílu je uzpůsoben tak, aby bylo možno v kterémkoliv okamžiku odebrat plyn do vzorkovnice k analýze. Vzorek plynu je odebírán diskontinuálně do skleněných vzorkovnic. Fotodokumentace laboratorní jednotky je uvedeny na obrázku 1.



1. Zplyňovací médium
2. Inertní plyn
3. Indikátor CO
4. Trubková pec
5. Chladič
6. Místo odběru syntézního plynu
7. Baňka pro zachycování kapalného produktu

Obrázek 1: Laboratorní zplyňovací jednotka

Postup měření

V rámci řešení projektu byla provedena série pokusných experimentů na výše zmíněné zplyňovací jednotce. Byl sledován vliv procesních podmínek (např. přebytek vzduchu, rychlost ohřevu) na výnos a kvalitu produktů zplyňování vybraných druhů polymerních odpadů a jejich směsí.

V úvodních fázích byly pokusné experimenty provedeny se vstupními materiály, jako jsou pneumatiky, pryžová těsnění skel automobilů, stříbrné paraboly reflektorů a v další fázi pak směsi pneumatik a barevných krytů světel autovraků, pneumatik a vysokohustotního polyethylenu a pneumatik a PET materiálu v různých poměrech a za různých procesních podmínek, konkrétně zplyňovacího poměru vzduchu $n = 0,2$ až $0,5$ a rovněž za různých hodnot rychlosti ohřevu zplyňovací komory (5 °C/min, 20 °C/min, 40 °C/min). Pro výpočet množství zplyňovacího média byla použita termochemická data z databáze zplynitelných odpadů² a na podkladě stechiometrických výpočtů bylo vypočteno skutečné množství zplyňovacího vzduchu (L_{skut}) potřebného pro zplynění daného množství vzorku o známém složení. Na základě uvažované délky zplyňovacího procesu (ovlivněno rovněž zvolenou rychlostí ohřevu zplyňovací retorty) byla tato hodnota přepočtena na průtok v $l \cdot h^{-1}$ (s ohledem na použitý typ průtokoměru). Průtok zplyňovacího média (vzduch) pro jednotlivé analyzované vzorky plastových a pryžových odpadů pro jednotlivé zplyňovací poměry vzduchu n a pro rychlost ohřevu 20 °C/min. uvádí tabulka 2.

Tabulka 2: Průtok zplyňovacího média pro jednotlivé hodnoty n

	L_{min}	Průtok reakčního vzduchu			
		$n = 0,2$ [$l \cdot min^{-1}$]	$n = 0,3$ [$l \cdot min^{-1}$]	$n = 0,4$ [$l \cdot min^{-1}$]	$n = 0,5$ [$l \cdot min^{-1}$]
Pneumatiky	9,799	0,98	1,47	1,96	2,45
Těsnění oken automobilů	6,584	0,66	0,99	1,32	1,65
Stříbrné části světel	8,623	0,86	1,29	1,73	2,16
HDPE	11,339	1,13	1,70	2,27	2,84
PET	9,262	0,93	1,39	1,85	2,32

Pro pokus je přesně odváženo asi 30 g vzorku, které se vloží do vzorkovnice v trubkové peci. Před samotným pokusem je pec profouknuta inertním plynem (N_2), aby se vytěsnil veškerý kyslík z reakčního prostoru. Vzhledem ke skutečnosti, že teplota vznícení sledovaných materiálů se pohybuje v hodnotách od 250 °C, byl zplyňovací vzduch do reakčního prostoru pece přiváděn ve zmíněném průtoku od okamžiku dosažení teploty 250 °C, čímž se zajistila okamžitá reaktivita zplyňovacího média.

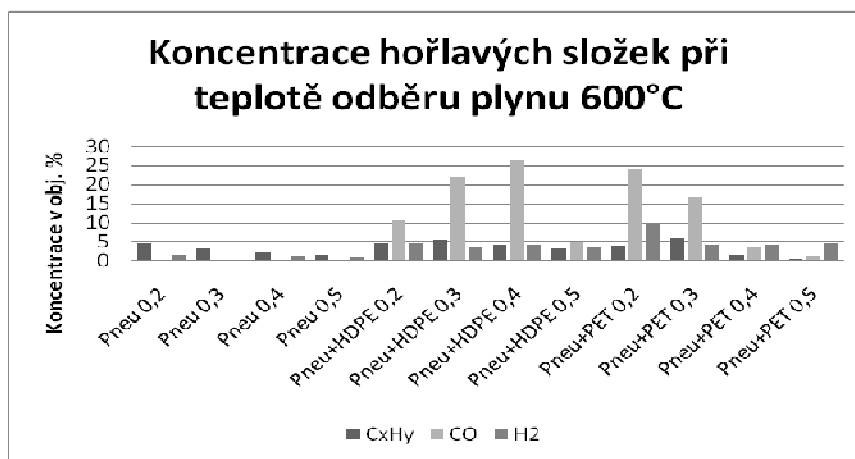
Reakční prostor pece byl zahříván na teplotu 900 °C při rychlosti ohřevu 20 °C za minutu a následném setrvání na této teplotě po dobu 10 minut. Vzorek plynu je odebírán při teplotě 600 °C v místě za chladicí jednotkou (bod 6 na obrázku 1) do skleněné odběrné nádoby na plyné vzorky (myš); teplota 600 °C je teplota, kdy dochází dle dostupných literárních pramenů a zkušeností odborných pracovníků k maximální míře odplyňování³. Abychom tuto skutečnost ověřili, dokázali či vyvrátili, byl odběr plyné fáze realizován rovněž při 450 °C a 750 °C. Odebraný vzorek plynu byl okamžitě analyzován na plynovém chromatografu, kde byl sledován obsah methanu, ethenu, propanu, CO , CO_2 , H_2 . Výběr těchto složek byl proveden s ohledem na zdroje získané studiem odborné literatury^{3,4,5} a s ohledem na technické možnosti plynového chromatografu. Uvedený výčet sledovaných složek plyné frakce nepokrývá veškerý soubor hořlavých složek plynu, z čehož plyne, že nelze zcela objektivně vyjádřit absolutní energetickou hodnotu plynu vyjádřenou jako jeho výhřevnost. Avšak cílem měřených experimentů je porovnat změny relativních hodnot výhřevných složek plynu za stejných definovaných laboratorních podmínek a dále při stejných (porovnatelných) změnách výše uvedených procesních podmínek.

Některé výsledky výzkumu byly již publikovány^{2,6,7,8}, přičemž v následujícím textu budou zmíněny pouze dosud nepublikované výsledky řešení projektu. Na podkladě zhodnocení předchozích výsledků provedených pokusných experimentů byla pro následná měření zvolena rychlost ohřevu zplyňovací komory pouze 20 °C/min, jelikož tato rychlost se jevila jako nejvhodnější pro dané laboratorní podmínky.

Zplyňování pneumatik, pneumatik a HDPE (v poměru 9:1), pneumatik a HDPE (v poměru 7:3) a pneumatik a PET (v poměru 9:1)

Při zplyňování výše uvedených polymerních materiálů a jejich směsí byl do vzorkovnic zachycován vyvíjející se plyn, ve kterém byly metodou plynové chromatografie (v laboratoři CET) analyzovány jeho vybrané složky (methan, ethen, propan, vodík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý). Plyn byl jímán do vzorkovnic diskontinuálně, tzn. vždy v rozmezí určitých procesních teplot. Během jednoho pokusu byly odebrány vždy tři vzorkovnice plynu a to dle následujícího principu: 1. odběr byl proveden při teplotě 450 °C, kdy se začal vyvíjet plyn. 2. odběr byl proveden při teplotě 600 °C a 3. odběr byl proveden při teplotě okolo 750 °C kdy skončilo nejintenzivnější vyvíjení plynu.

Koncentrace vybraných hořlavých složek vznikajícího plynu (C_xH_y , CO , H_2) naměřených dle výše uvedeného textu jsou přehledně uvedeny v grafu 1. Ze zmíněného grafu vyplývá, že přidávkou termoplastů do zplyňované směsi se významně zvyšuje obsah hořlavých složek (zejména CO a H_2) v plyné frakci, přičemž v případě přídatku HDPE je nejvyšší obsah hořlavých složek vykazován při $n=0,4$ a s přidávkou PET při $n=0,2$.



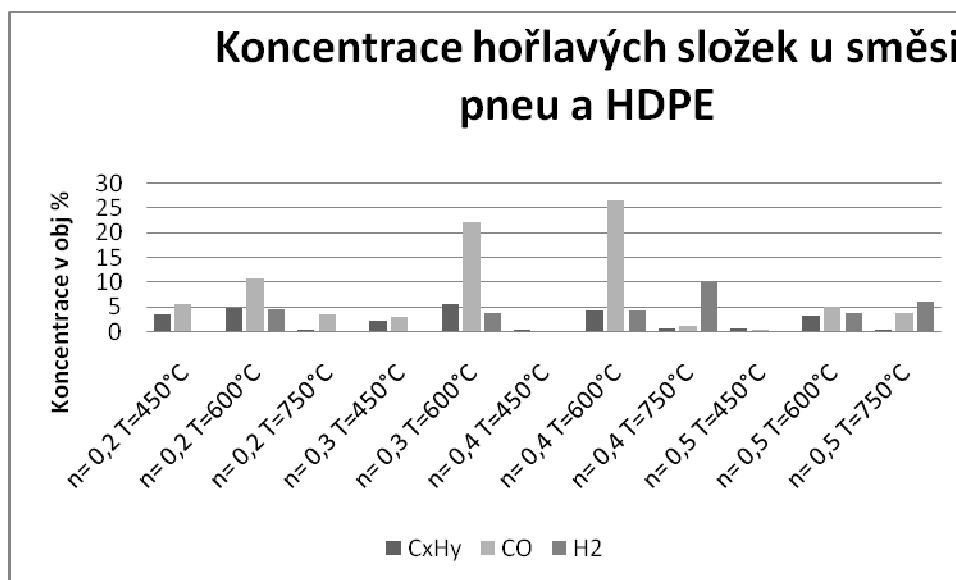
Graf 1: Koncentrace hořlavých složek

Zplyňování směsi pneumatik a HDPE (v poměru 9:1)

Složení plyné frakce po zplynění vzorků pneumatik s HDPE v poměru 9:1 je uvedeno v tabulce 3. Koncentrace vybraných složek plyné frakce při různých teplotách odběru plynu je znázorněna na grafu 2.

Tabulka 3: Složení plyných produktů zplyňování pneumatik s HDPE v poměru 9:1

Složka plynu	Součinitel přebytku vzduchu n										
	0,2 T=45 0°C	0,2 T=600° C	0,2 T=750° C	0,3 T=450° C	0,3 T=600° C	0,4 T=450° C	0,4 T=600° C	0,4 T=750° C	0,5 T=450° C	0,5 T=600° C	0,5 T=750° C
Methan [obj%]	2,005	3,294	0,315	1,262	4,057	0,135	2,833	0,639	0,336	2,133	0,429
Ethen [obj%]	1,510	1,386	0,152	0,921	1,514	0,067	1,221	0,050	0,117	0,998	0,064
Propan [obj%]	0,027	0,002	0,001	0,013	0,001	0,038	0,198	0,003	0,094	0,101	0,002
H ₂ [obj%]	-	4,465		-	3,787	-	4,255	9,897	-	3,700	6,116
CO [obj%]	5,503	10,618	3,472	2,852	22,047	-	26,517	1,041	0,389	4,998	3,672
CO ₂ [obj%]	0,246	0,048	11,876	6,752	6,087	0,047	0,793	5,663	0,123	0,408	6,564



Graf 2: Koncentrace hořlavých složek u směsi pneu a HDPE (9:1)

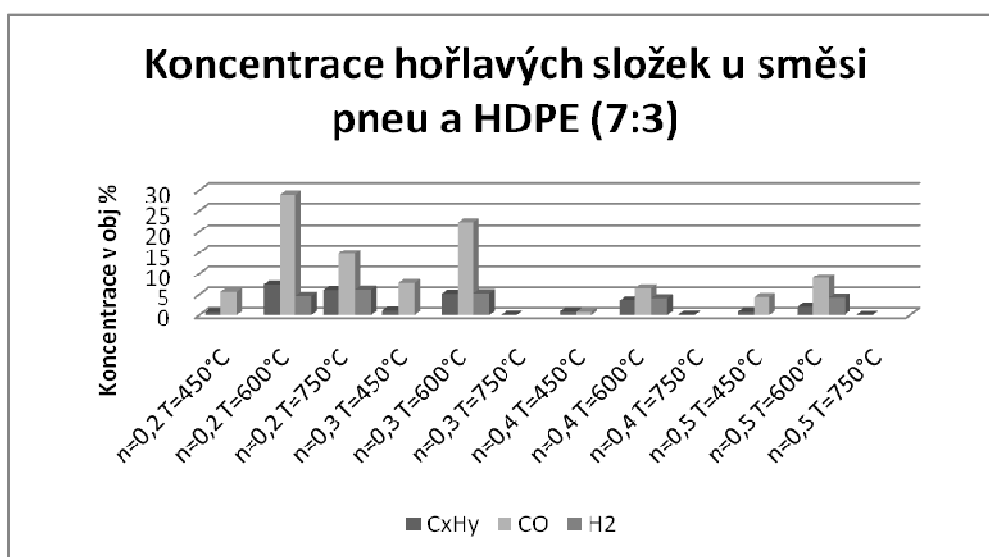
Na složení plyných produktů má stejně jako v případě samotných pneumatik značný vliv množství zplyňovacího média. Obsah hořlavých složek syntézního plynu, jako je zejména CH₄, H₂ a CO, s rostoucím přebytkem zplyňovacího média spíše roste a je nejvyšší pro n = 0,4. Nejvyšší obsah výhrevných složek je vykazován při teplotě odběru syntézního plynu 600 °C, což potvrzuje odbornou literaturou uváděné hodnoty^{9,10}. Jak vyplývá z grafu 2, nejvyšší obsah sledovaných složek obsahuje plyn odebraný při teplotě 600 °C u přebytku zplyňovacího média 0,3 a 0,4.

Zplyňování pneumatik a HDPE (v poměru 7:3)

Složení syntézního plynu po zplyňování pneumatik a HDPE v poměru 7:3 uvádí tabulka 4 a graf 3.

Tabulka 4: Složení plyných produktů zplyňování pneumatik a HDPE 7:3

Složka plynu	Součinitel přebytku vzduchu n											
	0,2 T=450°C	0,2 T=600°C	0,2 T=750°C	0,3 T=450°C	0,3 T=600°C	0,3 T=750°C	0,4 T=450°C	0,4 T=600°C	0,4 T=750°C	0,5 T=450°C	0,5 T=600°C	0,5 T=750°C
Methan [obj%]	0,436	4,047	4,029	0,590	2,819	0,043	0,473	1,979	0,049	0,443	1,081	0,017
Ethen [obj%]	0,153	2,707	1,765	0,267	2,142	0,040	0,252	1,529	0,053	0,246	0,801	0,0209966
Propan [obj%]	0,127	0,551	0,235	0,186	0,213	0,005	0,127	0,107	0,007	0,111	0,077	0,002
H ₂ [obj%]		4,648	6,117		5,262			4,138			4,306	
CO [obj%]	5,614	29,008	14,776	7,664	22,379		0,771	6,422		4,398	8,901	
CO ₂ [obj%]	0,144	1,686	0,894	0,230	0,720	14,444	0,151	0,366	11,851	0,153	0,220	13,395



Graf 3: Koncentrace hořlavých složek u směsi pneu a HDPE (7:3)

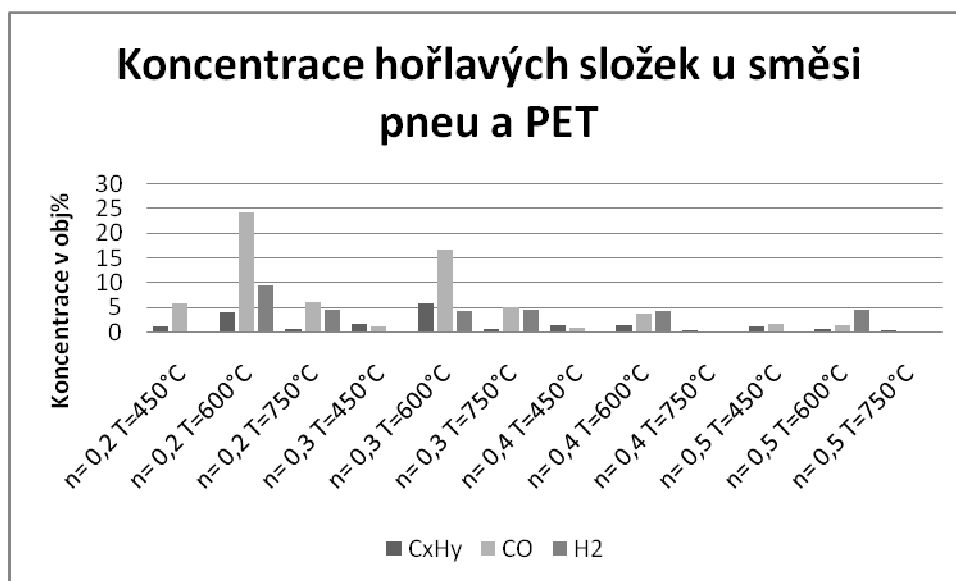
Jednotlivé experimenty byly provedeny stejně jako v předešlém případě při srovnatelných procesních podmínkách, tedy při různých hodnotách zplyňovacího poměru n , přičemž byly sledovány koncentrace hořlavých složek plyné frakce ve vzorcích odebraných dle výše stanoveného postupu při různých teplotách odběru. Z výsledků uvedených v tabulce 4 a přehledněji znázorněných v grafu 3 je patrné, že nejvyšší obsah hořlavých složek vykazuje směs pneu a HDPE (7:3) při přebytku zplyňovacího média $n=0,2$ a $0,3$ opět při teplotě odběru 600°C .

Zplyňování pneumatik a PET (v poměru 9:1)

Složení syntézního plynu po zplynění vzorků pneumatik a PET v poměru 9:1 je uvedeno v tabulce 5 a přehledněji pak v grafu 4.

Tabulka 5: Složení plyných produktů zplyňování pneumatik a PET v poměru 9:1

Složka plynu	Součinitel přebytku vzduchu n											
	0,2 T=450°C	0,2 T=600°C	0,2 T=750°C	0,3 T=450°C	0,3 T=600°C	0,3 T=750°C	0,4 T=450°C	0,4 T=600°C	0,4 T=750°C	0,5 T=450°C	0,5 T=600°C	0,5 T=750°C
Methan [obj%]	0,460	4,060	0,433	0,446	4,403	0,402	0,411	1,084	0,017	0,316	0,442	0,012
Ethen [obj%]	0,693	-	0,079	1,094	1,182	0,109	0,913	0,268	0,008	0,851	0,143	0,005
Propan [obj%]	0,111	-	0,006	0,109	0,336	0,014	0,094	0,050	0,001	0,071	0,011	0,001
H ₂ [obj%]	-	9,396	4,541	-	4,232	4,563	-	4,226		-	4,574	
CO [obj%]	5,858	24,053	6,099	1,283	16,744	5,079	0,813	3,641		1,678	1,305	
CO ₂ [obj%]	0,164	16,247	9,886	0,189	1,374	10,586	0,158	0,158	14,009	0,113	8,860	14,828



Graf 4: Koncentrace hořlavých složek u směsi pneu a PET

Na složení plyných produktů má stejně jako v případě předchozích materiálů prokazatelný vliv množství oxidačního media v reakčním prostoru. Obsah hořlavých složek syntézního plynu se jeví nejvyšší při součiniteli přebytku zplyňovacího media 0,2 a opět při teplotě odběru syntézního plynu 600 °C.

Diskuse a výsledky

Diskuse výsledků provedených měřených experimentů je provedena v jednotlivých částech příspěvku, popisujících průběh těchto měření. Vzhledem ke skutečnosti, že smyslem zplyňování a tudíž i řešení projektu je získat plynou frakci maximálně bohatou na hořlavé složky a tedy maximálně výhřevnou, jeví se na podkladě doposud získaných výsledků laboratorních experimentů pro zplyňování čistých termosetů vhodný zvolený zplyňovací poměr $n = 0,4$ případně 0,5. Naopak pro zplyňování termosetů s přidavkem termoplastů se jeví jako vhodný spíše zplyňovací poměr v hodnotě $n = 0,2$ případně 0,3. Pro dané laboratorní podmínky (zvolený typ průtokoměru) a procesní podmínky (n) bylo možno pracovat s maximální rychlostí ohřevu zplyňovací komory 20 °C/min., přičemž nižší rychlosti vykazovaly nízkou výhřevnost plyné frakce v jakémkoliv okamžiku odběru. Dalším sledovaným parametrem procesu byla teplota, při níž docházelo k odběru plyné frakce do vzorkovnice a k okamžité analýze na vybrané výhřevné složky prostřednictvím plynového chromatografu. Na podkladě získaných výsledků měření lze zcela jednoznačně konstatovat, že plyná frakce nejvíce bohatá na hořlavé složky byla odebírána při teplotě 600 °C, čímž potvrzujeme údaje o vhodnosti této teploty pro odběr vzorku plyné fáze uváděné v odborné literatuře.

Závěr

Příspěvek shrnuje dílčí etapu řešení výzkumného grantového projektu, zaměřeného na výzkum zplyňování znečištěných odpadů s vysokým obsahem směsných plastů a pryže. V rámci dosavadních fází řešení projektu byl proveden výzkum termochemických vlastností polymerních odpadních materiálů², byla sestavena databáze vlastností polymerních odpadů², byla sestavena aparatura sloužící k provádění měřených experimentů redukčního termického rozkladu vybraných druhů plastových a pryžových materiálů a byla provedena série měření pro vybrané vzorky za různých reakčních podmínek, přičemž je sledováno zejména složení vznikající plyné fáze^{6,7,8}. Cílem příspěvku bylo odbornou veřejnost informovat o vlivu změn různých procesních parametrů na složení plyné fáze. Příspěvek neobsahuje absolutní hodnoty výhřevnosti jednotlivých odebíraných plynů, jelikož vznikající plyn byl analyzován pouze na minoritní počet složek, ze kterých absolutní hodnotu výhřevnosti určit nelze.

Poděkování

Příspěvek byl zpracován za finanční podpory v rámci řešení grantového projektu GAČR 106/08/1580 „Výzkum zplyňování směsných odpadů s vysokým obsahem (znečištěných) plastů a pryže“

Literatura

1. ČSN ISO 1928 TUHÁ PALIVA – ŠTANOVENÍ SPALNÉHO TEPLA KALORIMETRICKOU METODOU V TLAKOVÉ NÁDOBĚ A VÝPOČET VÝHŘEVNOSTI. ČSNI PRAHA, 1999.
2. FIEDOR, J.; STEPKOVÁ, K.; OBROUČKA, K. Databáze zplynitelných polymerních odpadů. Sborník konference *Životní prostředí hutnictví železa a hutní druhovýroby*, Dolní Kounice, 2009.
3. FURUSAWA, T.; SATO, T.; SUGITO, H.; MIURA, Y.; ISHIYAMA, Y.; SATTO, M., ITOH, N.; SUZUKI, N. Hydrogen production from the gasification of lignin with nickel catalysts in supercritical water. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 6, page: 699-704, May 2007.
4. OZUM, B.; KOVAČIK, G.; CHAMBERS, A. Coal gasification gas cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 18, no. 10, page: 847-51, October 1993.
5. DONATELLI, A.; IVOANE, P.; MOLINO, A. High energy syngas production by waste tyres steam gasification in a rotary kiln pilot plant. Experimental and numerical investigations. *Fuel*, vol. 89, no. 10, page: 2721-2728, October 2010.
6. FIEDOR, J.; STEPKOVÁ, K.; CAGALOVÁ, S.; OBROUČKA, K. Možnosti zplyňování různých druhů termosetů. Sborník konference *Recyklace odpadů XIII*, 27. 11. 2009, Ostrava, s. 47 – 52, ISBN 978-80-248-2073-6.
7. FIEDOR J., STEPKOVÁ K., HUDEČKOVÁ S., OBROUČKA K.: Zplyňování vybraných druhů polymerních odpadů v laboratorních podmínkách. Sborník konference *Odpadové fórum*, Kouty nad Desnou, 2010.
8. FIEDOR, J.; STEPKOVÁ, K.; GRÝCOVÁ, B.; OBROUČKA, K. Výzkum vlivu procesních podmínek na výnos a kvalitu produktů zplyňování vybraných druhů polymerních odpadů v laboratorních podmínkách. Sborník konference *Životní prostředí hutnictví železa a hutní druhovýroby 2010*, Bukovanský mlýn, s. 82 – 87, ISBN 978-80-904354-1-4.
9. MAHISHI, M.R; GOSWAMI, D.Y. An experimental study of hydrogen production by gasification of biomass in the presence of CO_2 , *International Journal of Hydrogen Energy*, University of Florida, 2007, s 2803-2808.
10. GANG, X., MING-JING, N., YONG, CH., KE-FA, C. Low-temperature gasification of waste tire in a fluidized bed. *Energy Conversion and Management*, vol. 49, no. 8, page: 2078-2082, August 2008.

The Study of Gaseous Products Composition of Gasification of Selected Kinds of Polymeric Wastes in Laboratory Conditions,

Jiří FIEDOR, Kateřina STEPKOVÁ, Barbora GRÝCOVÁ, Karel OBROUČKA

VŠB – Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba

Summary

This paper summarizes the results of the research sub-gasification of selected polymeric materials on the established laboratory gasification unit. It was performed first trial operation in inert reaction conditions and then a series of measurements were made with materials like tires, rubber window seals of crashed cars, silver parts of driving lights and the mixture of tires with a selected thermoplastics under various process conditions, whereas the air was elected as a gasification medium. It was monitored particularly the composition of gaseous processing products, which is energy usable.

Keywords: polymers gasification, laboratory unit, products of gasification, composition of gaseous phase, processing condition

Transfer těžkých kovů při spalování odpadů

René Karásek^a, Zdeněk Skála^b

^a Vysoké učení technické v Brně, Technická 2, 616 69 Brno, TENZA, a. s. Brno, Svatopetrská 7, 617 00 Brno, e-mail: rkarasek@tenza.cz

^b Vysoké učení technické v Brně, Technická 2, 616 69 Brno, e-mail: skala@fme.vutbr.cz

Souhrn

Směsný komunální odpad (SKO) je heterogenní materiál, který se skládá především z organických a minerálních látek, kovů a vody. Po termickém zpracování se tento odpad rozdělí do jednotlivých produktů spalování. To platí také pro kovy obsažené v odpadu.

Tento článek se zabývá chováním těžkých kovů (TK) a jejich sloučenin v průběhu spalovacího procesu. Hlavním cílem práce je stanovení množství vybraných těžkých kovů v SKO z produktů spalování.

Ve spalovně komunálních odpadů SAKO, a. s. se uskutečnilo čtyřdenní měření. Byly provedeny odběry jednotlivých produktů spalování a po laboratorní analýze byly zpracovány výsledky pro vybrané těžké kovy.

Klíčová slova: těžké kovy, emise, redistribuce, spalování odpadů, směsný komunální odpad, produkty spalování

1. Úvod

Termické zpracování odpadů má mnoho výhod, především významné snížení objemu odpadů, sterilita zbytků po spalování, rychlost procesu zpracování oproti jiným metodám a v neposlední řadě možnost využití jeho energetického obsahu. K nevýhodám patří možné emise škodlivin v plynných produktech a z toho plynoucí stále se zvyšující investiční náklady na realizaci účinných systémů čištění spalin [7].

Pro projektování a provoz spaloven je nutné znát složení odpadu, zejména koncentraci problematických prvků (S, Cl) a TK, např. pro návrh postupu čištění spalin, odstraňování strusky aj. Přímá analýza odpadu je nevhodná a drahý nástroj k měření látkového složení odpadu. Jako podstatně efektivnější a cenově výhodnější se ukázaly nepřímé analytické metody, tj. určení složení odpadu z produktů jeho spalování. Produkty spalování odpadu jsou v podstatě homogenní a analyticky lépe dostupné materiály než neříděný odpad [13].

Z dostupných studií, které byly vypracovány na základě dlouhodobého výzkumu, je zřejmé, že každý kov, resp. skupina kovů, vykazuje schopnost koncentrovat se ve frakcích spalovacího procesu odlišným způsobem. Ke zjišťování transferu těžkých kovů bylo využito několikadenního měření a řady dlouhodobých měření.

2. Složení odpadu a jeho spalování

Složení odpadu není jednotné a mění se ve velmi širokém intervalu. Faktorů, které ovlivňují jeho složení, je celá řada, tudíž i obsah TK v něm značně kolísá. Činitelé ovlivňující složení odpadu jsou roční doba vzniku odpadu, typ zástavby, životní úroveň a věkové složení obyvatelstva, způsob vytápění aj.

SKO je možno termicky zhodnotit technologií, která je nejvhodnější z hlediska složení a vlastností odpadu. Evropská zařízení na energetické využívání komunálního odpadu jsou veskrze vybavena osvědčenými roštovými ohništi s vysokým stupněm procesní inovace (asi 90 % spaloven). Nejčastější roštová ohniště spalovenských kotlů mají systémy kontinuálního přívodu odpadu – válcové a řetězové rošty nebo přerušovaného přívodu odpadu – posuvné rošty [4]. Správné navržení spalovacího zařízení má za následek minimální tvorbu emisí.

3. Těžké kovy v životním prostředí

Těžkými kovy se rozumí kovy, případně metaloidy, které jsou stabilní a jejich specifická hmotnost je větší než $4\,500\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [18]. Tato definice neplatí pro kovy, jako je hliník nebo selen, proto je vhodnější označení toxické kovy [5], [11]. Můžeme je označit za persistentní, nedegradabilní prvky s vysokým bioakumulačním potenciálem [11].

TK jsou součástí ŽP a jsou nedílnou součástí půdy, tudíž i vody, následně se dostávají do potravinového řetězce a tedy do celého životního cyklu. Nejvyšší podíl emisí toxických TK (As, Hg, Cd, Pb, Tl) představuje spalování fosilních paliv, odpadů, biomasy, významný podíl je také z metalurgie a sklárství [15].

Většina TK a jejich sloučenin, s výjimkou elementární rtuti, je emitována v podobě částic, nebo adsorbována na povrchu tuhých částic prachu [15].

4. Určování těžkých kovů v odpadu

4.1 Možnosti stanovení TK v odpadu

Přímá analýza SKO je nevhodný a drahý nástroj k měření látkového složení odpadů v důsledku nemožnosti odebrání průměrného vzorku. Jako podstatně efektivnější a cenově výhodnější se ukázaly nepřímé analytické metody, tj. určení složení odpadu z produktů jeho spalování a následné dopočítání jejich koncentrací v původním odpadu. Produkty spalování odpadu jsou v podstatě homogenní a analyticky lépe dostupné než netříděný odpad [13]. Další možností určování TK jsou termodynamické rovnovážné výpočty, které umožňují alespoň částečně identifikovat i kvantifikovat složení emisí [16]. Termodynamické modely mají řadu výhod a nevýhod. Hlavní nevýhodou je, že výsledek silně závisí na výběru vstupních a výstupních sloučenin zahrnutých do výpočtu [16].

4.2 Podobnosti se v chování TK během spalování

U TK lze pozorovat podobnosti v chování, jak ukazují studie zabývající se problematikou redistribuce TK během spalovacího procesu. Jedním z významných faktorů je bezesporu bod varu jednotlivých kovů. TK můžeme rozdělit do 3 hlavních skupin [1], [2], [3], [9], [14], [16], [17]:

skupina 1:

Prvky, které se vypařují během spalování (koncentrují se ve spalínách). Jedná se např. o Hg, Se.

skupina 2:

Prvky, které jsou částečně těkavé, ale koncentrují se převážně ve škváře. Jedná se např. o Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Ni.

skupina 3:

Prvky, které se nachází v popílku a v menším podílu ve škváře. Jedná se např. o Cd, As.

4.3 Faktory ovlivňující redistribuci těžkých kovů

Mezi faktory, které ovlivňují redistribuci TK patří zejména:

- ✓ druh ohniště [6],
- ✓ výkon kotle [6],
- ✓ průměrný obsah chloru v odpadu [1], [10], [16],
- ✓ průměrný obsah síry v odpadu [1], [16],
- ✓ vlhkost odpadu [1], [16],
- ✓ součinitel přebytku vzduchu [1], [15], [16],
- ✓ doba pobytu částic ve spalovací komoře [16],
- ✓ teplota v ohništi [6], [10], [15],
- ✓ rychlost proudění spalovacího vzduchu a spalin [15],
- ✓ způsob a teplota filtrace spalin [15], aj.

5. Experimentální měření produktů spalování

Jak je uvedeno výše, pro experimentální část byla zvolena brněnská spalovna komunálních odpadů (SAKO, a. s.). Experimentální část sestává ze čtyřdenního měření s následným vyhodnocením dat.

5.1 Popis zařízení, procesu spalování a čištění spalin

Kotelna je osazena třemi kotli s válcovými rošty s parním výkonem 40 t.hod^{-1} s parametry páry $1,47 \text{ MPa}/230 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (stav před rekonstrukcí spalovny). V roce 2004 byla do stávajícího zařízení instalována metoda selektivní nekatalytické redukce oxidů dusíku (SNCR). Spaliny odcházející z kotle jsou vedeny do dvoustupňového systému čištění spalin. V I. stupni čištění spalin dochází k odlučování popílku ze spalin pomocí elektrostatických odlučovačů. Do objektu druhého stupně čištění jsou spaliny z kotlů přivedeny kouřovody a čištění probíhá ve dvou paralelních na sobě nezávislých linkách polosuchou vápennou metodou. Principem metody je řada chemických reakcí probíhajících mezi souprudem plynných horkých kyselých složek spalin ($210\text{--}260 \text{ }^{\circ}\text{C}$) a alkalickým sorbentem, kterým je aerosol vápenného mléka. K posledním chemickým reakcím dochází v nahromaděných vrstvách, ulpělých na tkaninových filtrech. Do kouřovodu mezi absorbéry a tkaninové filtry se tlakově vhání aktivní uhlí, na němž se adsorbují další nežádoucí složky ze spalin, které nemohly být předchozími reakcemi odstraněny [12].

Produkty spalování jsou **škvára** – pevný produkt ze spalovacího procesu, který tvoří 22–24 % původní hmotnosti spalovaných odpadů [8], dále **popílek** z I. stupně čištění spalin a odpadní produkt z II. stupně čištění spalin, nazývaný jako „**End-produkt**“. Posledním produktem spalování jsou **spaliny**, které prošly procesem čištění.

5.2 Výběr sledovaných prvků

Hlavním výběrovým kritériem pro volbu zkoumaných prvků je legislativní předpis (nařízení vlády č. 354/2002 Sb.), který nám určuje emisní limity daných prvků. Dalším měřítkem může být volba látek, které vykazují výrazně vyšší koncentrace v odpadu než průměrně v zemské kůře. Pro úvodní měření bylo vybráno 15 těžkých kovů, z nichž je v tomto článku prezentováno 6 prvků: **Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Zn**. Cílem měření bylo stanovení koncentrací TK v SKO v odebraných vzorcích – produktech spalování SKO. Pro vyhodnocení koncentrace TK je nutné znát produkci jednotlivých odpadních složek.

Na 1 tunu spáleného odpadu vznikne [8]:

204,6 kg	škváry
14,1 kg	popílku
30,6 kg	End-produktu
7 835,3 kg	spalin

5.3 Odběr vzorků a měřící místa

Reprezentativní vzorky byly odebírány za ustáleného provozu při spalování cca $9,1 \text{ t.h}^{-1}$ odpadu z odběrového místa pod vynašečem škváry kotle před separací železné frakce (vzorek škváry), pod elektrostatickým odlučovačem (vzorek popílku), ze šnekového dopravníku End-produktu pod textilním filtrem (vzorek End-produktu) a na výstupu II. stupně čištění spalin (odběr spalin). Po úpravě tuhých vzorků byly tyto odeslány na chemické analýzy.

5.4 Výsledky měření a jejich vyhodnocení

V tabulce 1 je přehled výsledků měření, tj. průměrné koncentrace sledovaných prvků. Koncentrace byly vypočteny jako aritmetický průměr z jednotlivých měření. Hodnoty jsou uvedeny v mg/kg sušiny, koncentrace TK ve spalinách vznikla přepočtem naměřených hodnot v mg/m^3 na mg/kg spalin. Průměrné koncentrace jsou doplněny intervalovým odhadem střední hodnoty ($\alpha=0,05$). Druhý řádek u každého prvku představuje procentuální vyjádření (% hm.).

Tabulka 1: Přehled výsledků měření – koncentrace TK

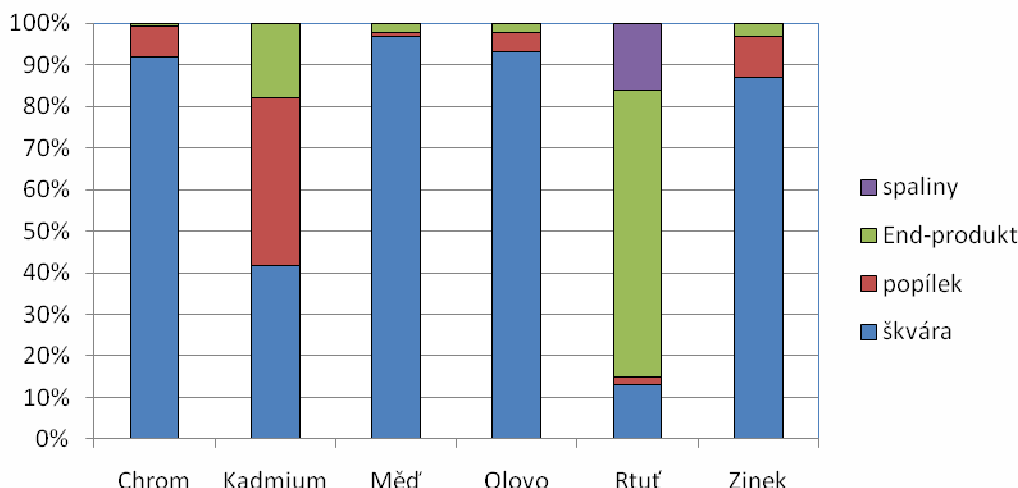
		škvára	popílek	End-produkt	spaliny
Cr	mg/kg sušiny	135,6±13,7%	162±20,1%	6,02±16,5%	11,8.10 ⁻⁴
	% hm.	44,66	53,36	1,98	3,9.10 ⁻⁴
Cd	mg/kg sušiny	11,4±103,9%	159,6±27,4%	32,8±37,2%	0,8.10 ⁻⁴
	% hm.	5,58	78,32	16,09	0,4.10 ⁻⁴
Cu	mg/kg sušiny	4152±58,2%	529,6±7,1%	684,2±20,0%	66,6.10 ⁻⁴
	% hm.	77,38	9,87	12,75	1,2.10 ⁻⁴
Pb	mg/kg sušiny	1 938,6±63,3%	1423,2±23,0%	314,2±18,2	33,4.10 ⁻⁴
	% hm.	52,74	38,72	8,55	0,9.10 ⁻⁴
Hg	mg/kg sušiny	0,58±152,4%	1,08±74,4%	19,91±38,2%	182,7.10 ⁻⁴
	% hm.	2,63	5,00	92,29	847,0.10 ⁻⁴
Zn	mg/kg sušiny	6 442,4±34,9%	10 502,6±13,7%	1 629,4±20,1%	300,0.10 ⁻⁴
	% hm.	34,68	56,54	8,77	1,6.10 ⁻⁴

Průměrné koncentrace prvku v produktech spalování přepočtené na 1t SKO jsou uvedeny v tabulce 2. Hodnoty vznikly vynásobením průměrných koncentrací a množství produkovaných zbytků spalování uvedených v kap. 5.2. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v mg.t⁻¹ spáleného odpadu.

Tabulka 2: Redistribuce těžkých kovů v produktech spalování [mg/t odpadu], [g/t odpadu]

Prvek	škvára	popílek	End-produkt	spaliny	celkem	celkem [g/t _{odpadu}]
Chrom	27 743,76	2 284,20	184,21	9,28	30 221,45	30,22
Kadmium	2 332,44	2 250,36	1 003,68	0,63	5 587,11	5,59
Měď	849 499,20	7 467,36	20 936,52	52,15	877 955,23	877,96
Olovo	396 637,56	20 067,12	9 614,52	26,2	426 345,40	426,35
Rtuť	116,21	15,2	609,18	143,17	883,76	0,88
Zinek	1 318 115,04	148 086,66	49 859,64	226,41	1 516 287	1 516,3

Procentuální vyjádření TK v produktech spalování názorně prezentuje obrázek 1. Jak je vidět, vezmeme-li v úvahu hmotnostní produkci jednotlivých odpadních frakcí (množství produkované škváry, popílku, End-produktu a emisí), má většina TK tendenci se koncentrovat ve škváře. Tvzení neplatí jen pro prvky Hg a Cd. Kadmium vykazuje tendenci koncentrovat se ve stejné míře ve škváře a popílku (cca 40 % v každé z těchto frakcí). Naopak rtuť má největší zastoupení v End-produktu (cca 69 %). Součástí vyhodnocení výsledků je i statistická analýza dat, která však přesahuje rámec tohoto článku, proto zde není uvedena.



Obrázek 1: Redistribuce TK v produktech spalování – procentuální vyjádření [% hm.]

6. Závěr

Hlavním cílem práce bylo určení zastoupení těžkých kovů v komunálním odpadu z produktů spalování. Tohoto bylo dosaženo experimentálním měřením na spalovně komunálních odpadů v Brně. K hlavním závěrům práce patří:

- ✓ každý kov se redistribuuje odlišným způsobem, avšak na základě měření lze vyzorovat podobnosti v chování TK, i když samotné rozčlenění do skupin s podobným chováním není jednoznačné, tj. neexistují mezi nimi žádné hranice,
- ✓ transfer těžkých kovů ovlivňuje řada faktorů, např. obsah Cl, S, teplota v ohništi aj.,
- ✓ určení koncentrace TK v odpadu, který vstupuje do spalovny, z výstupních složek je poměrně dobře realizovatelné. Výsledky mohou poskytovat v budoucnu cenné informace o koncentracích TK, na které je možno pružně reagovat, např. legislativní úpravou.

7. Použitá literatura:

- [1] Abanades, S. et al.: *Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration*. Waste Management & Research, Vol. 20, 2000.
- [2] Clarke, L. B.: The fate of trace elements during coal combustion and gasification: an overview. *Fuel*. 1993, vol. 72, No. 6, p. 731–736.
- [3] Esenlik, S., et al.: Element behaviour during combustion in coal-fired Orhaneli, power plant, Bursa-Turkey. *Geologica Acta*, Vol.4, N° 4, 2006, 439–449.
- [4] Integrovaná prevence a omezování znečištění (IPPC): *Referenční dokument o dostupných technologiích spalování odpadů*. [online] c.2005 [cit. 12.11. 2006]. URL: <[http://www.cenia.cz/_C12571B20041E945.nsf/\\$pid/CENMSFLZ7EX4](http://www.cenia.cz/_C12571B20041E945.nsf/$pid/CENMSFLZ7EX4)>.
- [5] Janoušek, I. – Čížek, Z.: *Těžké kovy: sborník referátů: K problematice stanovení těžkých kovů ve složkách životního prostředí*. Čížek, Z. Dopln. dotisk, Praha: BIJO, 1993, 107 s.
- [6] Jung, C. H., et al.: *Metal distribution in incineration residues of municipal solid waste (MSW) in Japan*. Waste Management 24, Elsevier, 2003.
- [7] Karásek, R.: *Energie z biomasy V: Sborník příspěvků ze semináře: Transfer těžkých kovů při spalování odpadů*. 1. vydání, Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2006, 134 s. ISBN 80-214-3310-8.
- [8] Koňářík, M.: Průběžná zpráva za rok 2009. Výzkum a vývoj transferu těžkých kovů z komunálních odpadů. Projekt FT – TA 5/011.
- [9] Li, Z., et al.: *Partitioning behavior of trace elements in a stoker-fired combustion unit: An example using bituminous coals from the Greymouth coalfield (Cretaceous), New Zealand*. International Journal of Coal Geology, Vol. 63, Issues 1–2, 2005, p. 98–116.

- [10] Ming-Yen, W., et al. *Pollutants in incineration flue gas*. Journal of Hazardous Materials B82, 2001, p.247–262.
- [11] Research Centre for Environmental Chemistry and Ecotoxicology [online]. c2006 [cit. 17. 5. 2007]. URL: <<http://www.recetox.muni.cz/index.php?s=studium&f=download>>.
- [12] SAKO, a.s. [online]. [cit. 10. 7. 2007]. URL: <<http://www.sako.cz>>.
- [13] Schachermayer, E., et al. *Messung der Güter- und Stoffbilanz einer Müllverbrennungsanlage*. Wien: Umweltbundesamt, 1995. 105 S. ISBN 3-85457-230-1.
- [14] Skodras, G., et al.: *Emissions monitoring during coal waste wood co-combustion in an industrial steam boiler*. Fuel 81, 2002, p. 547–554.
- [15] Svoboda, K. – Čermák, J. – Hartman, M.: Emisní zdroje těžkých kovů v ČR a možnosti snižování emisí – emise TK ze spalování uhlí a odpadů (1. část). *Ochrana ovzduší*. 1998, č. 4, s. 6–13. ISSN 1211-0337.
- [16] Volná, Z.: *Chování těžkých kovů během spalování tuhých a kapalných paliv: dizertační práce*. Ostrava: Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 2005. 186 l. Vedoucí disertační práce Pavel Danihelka.
- [17] Williams, P. T.: Pollutants from Incineration: An overview. Hester, R. E. – Harrison, R. M. *Waste Incineration and the Environment*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1994, p. 27–52. ISBN 978-0-85404-205-0.
- [18] Zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů (zákon o ochraně ovzduší) ze dne 14. 2. 2002.

Heavy metals transfer during waste incineration

René Karásek^a, Zdeněk Skála^b

^aBrno University of Technology, Technická 2, 616 69 Brno,

TENZA, a.s. Brno, Svatopetrská 7, 617 00 Brno, e-mail: rkarasek@tenza.cz

^bBrno University of Technology, Technická 2, 616 69 Brno, e-mail: skala@fme.vutbr.cz

Summary

The municipal solid waste (MSW) is a heterogeneous material that consists mainly of organic and mineral substances, metals and water. After thermal treatment this waste redistributes into individual incineration products. This also holds for the metals contained in the waste.

This article deals with the behaviour of heavy metals and their compounds during the incineration process. The principal aim is to determine the amount of each heavy metal in the MSW from the incineration products.

At the MSW incineration plant SAKO, Inc. was conducted a four-day measuring process. The samples of the individual products of incineration were taken and after the laboratory analysis the results for the selected heavy metals were processed.

Keywords: heavy metals, emissions, redistribution, waste incineration, municipal solid waste, incineration products

Kontaminácia dnových sedimentov vybraných vodných diel a možnosti ich ex-situ remediácie

Maroš Sirotiak a Veronika Kupková

Materiálovotechnologická fakulta STU, Paulínska 16, 917 24 Trnava, SR
e-mail: maros.sirotiak@stuba.sk

Súhrn

Polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU), polychlórované uhľovodíky (PCB) a organochlórové pesticídy (OCP) sú pre svoju schopnosť dlhodobo pretrvávajúť v životnom prostredí a zdravotnú závažnosť (toxické, karcinogénne a mutagénne vlastnosti) považované za typických predstaviteľov perzistentných organických polutantov (POPs). Majú výraznú schopnosť viazať sa na pevných sorbentoch alebo časticiach (popolček, prach, ale aj jemné čiastočky a koloidy dnových sedimentov) a v živých organizmoch (vysoká schopnosť bioakumulácie). Aj preto napríklad Environmental Protection Agency (EPA) uvádza viaceré z nich ako prioritné polutanty, ktoré musia byť monitorované v pozemných a vodných ekosystémoch. Odstránenie POPs z prostredia nie je jednoduché a nie je vždy uskutočniteľné. Sľubným riešením sa zdajú byť metódy biodegradácie. Výhodou takéhoto postupu je jeho jednoduchosť, nízka cena, malý dopad na životné prostredie, a hlavne možnosť prevádzka dekontamináciu ex-situ aj in-situ. K úspešným metódam odstraňovania POPs zo životného prostredia možno zaradiť aj progresívne metódy, medzi ktoré možno zaradiť použitie ozónu a iných oxidačných činidiel, supekritickú fluidnú extrakciu, extrakciu cyklodextrínmi, rastlinnými olejmi a tiež fytoremediácie.

V príspevku sa venujeme zhodnoteniu kontaminácie dnových sedimentov organickými kontaminantmi v troch vodných dielach na Slovensku ako aj opisu vybraných remediačných technológií, ktoré by pre tieto špecifické vodné diela mohli byť použité.

Kľúčové slová: dnové sedimenty, remediácia, VD Zemplínska Šírava, VD Veľké Kozmálovce, VD Ružín, polycyklické aromatické uhľovodíky, polychlórované bifenyly, organochlórové pesticídy

Úvod

Minuloročné povodne na Slovensku znova poukázali na problematiku zanášania vodných nádrží ako aj potreby „protipovodňového“ odstraňovania týchto nánosov. V prípade vysokých zrážkových úhrnov dochádza k zvýšenej erózii pôd, organické kontaminanty sú vyplavované / splavované s čiastočkami pôdy, ktoré následne zanášajú vodné nádrže. Tieto sa naopak pri zvýšených prietokoch sa môžu mobilizovať a tak aj kontaminujúce, najmä hydrofóbne organické látky viazané na transportované jemné čiastočky sedimentu následne kontaminujú zaplavenú pôdu a môžu ohroziť aj ostatné prvky ekosystému.

Znižovanie retenčnej kapacity vyvoláva potrebu ťažby a následnej manipulácie s dnovými sedimentmi. V predkladanom príspevku sa venujeme zhodnoteniu kontaminácie dnových sedimentov organickými kontaminantmi troch vodných nádrží na Slovensku so špecifickým znečistením – VD Zemplínska Šírava (kontaminácia najmä polychlórovanými bifenylmi - PCB), VD Ružín (kontaminácia najmä organochlórovými pesticídmi - OCP) a VD Veľké Kozmálovce (kontaminácia najmä polycyklickými aromatickými uhľovodíkmi - PAU) ako aj vybraným ex-situ remediačným technológiám, ktoré by po ťažbe nánosov z týchto vodných diel umožnili ďalšie využitie dnových sedimentov.

1. Materiál a metódy

34 vzoriek dnového sedimentu z troch vodných diel bolo odobraných v rokoch 2003-2004 v využití odberového zariadenia UWITEC, Rakúsko, resp. nerezovou jadrovnicou vyvinutou v CGS, pobočka Brno. Obidve použité zariadenia sú kompatibilné a umožňujú odber vertikálneho profilu dnového sedimentu. Vzorky boli po odbere transportované a upravené štandardným spôsobom, ktorý je v zhode

s normou ISO/DIS 11 464 (1992) pre základnú úpravu pôdnych vzoriek pre chemické analýzy. Vo vzorkách sa stanovilo 41 ukazovateľov organických znečisťujúcich látok, použité analytické metódy sú bližšie opísané v BOHÁČEK et al.¹. Pre identifikáciu ich potenciálnych zdrojov sme použili diagnostické pomery, ktoré bližšie opísali SIROTIK et al.² Pre posúdenie možných vplyvov kontaminovaného sedimentu na životné prostredie sme použili Metodický pokyn MŽP SR z 27. 8. 1998 č. 549/98-2 na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží, Kanadskú normu „Canadian Sediment Quality Guideline for the protection of Aquatic Life a zákon č. 203/2009 Z. z. z 29. apríla 2009 ktorým sa mení a dopĺňa zákon č. 188/2003 Z. z. o aplikácii čistiarenskeho kalu a dnových sedimentov do pôdy, ktoré sú detailnejšie opísané v VALÚCHOVÁ et al.³.

2. Výsledky a diskusia

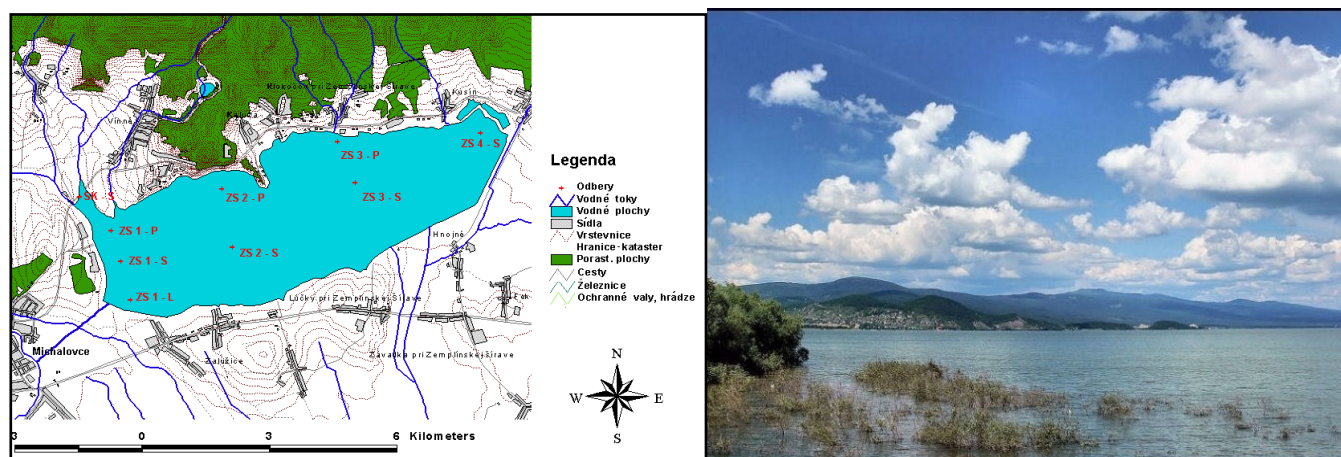
Vo všetkých vodných dielach sa potvrdilo zaťaženie dnových sedimentov viacerými hydrofóbnymi organickými polutantmi. Ako naznačuje Tabuľka 1, v prípade VD Zemplínska šírava sú problematické hlavne polychlóvané bifenyly, vo VD Veľké Kozmálovce polycyklické aromatické uhľovodíky a v prípade VD Ružín (na prítoku Hornádu aj Hnilca) organochlórové pesticídy.

Tabuľka 1: Vybrané ukazovatele organického znečistenia v sledovaných vodných dielach

Ukazovateľ		min	max	priem.	med.
Vodné dielo Zemplínska šírava					
AOX-S	mg.kg ⁻¹	7,00	23,00	15,67	14,96
Suma PAU	ng.g ⁻¹	90,00	637,00	439,33	551,00
Suma PCB	ng.g ⁻¹	24,90	2530,0	806,94	613,40
Suma OCP	ng.g ⁻¹	7,14	529,91	76,03	19,63
Vodné dielo Veľké Kozmálovce					
AOX-S	mg.kg ⁻¹	44,00	53,00	47,83	47,00
Suma PAU	ng.g ⁻¹	7910,00	29538,000	19034,17	17611,50
Suma PCB	ng.g ⁻¹	27,31	51,58	43,20	44,49
Suma OCP	ng.g ⁻¹	18,82	29,32	23,40	23,44
Vodné dielo Ružín – sedimentačná nádrž na rieke Hnilec					
AOX-S	mg.kg ⁻¹	24,00	36,67	32,97	34,00
Suma PAU	ng.g ⁻¹	2697,00	6554,00	4498,67	4260,00
Suma PCB	ng.g ⁻¹	21,24	88,59	49,95	47,97
Suma OCP	ng.g ⁻¹	9,01	19,60	13,13	13,84
Vodné dielo Ružín – sedimentačná nádrž na rieke Hornád					
AOX-S	mg.kg ⁻¹	19,00	24,00	21,29	21,00
Suma PAU	ng.g ⁻¹	3909,00	7561,0	5224,86	4955,00
Suma PCB	ng.g ⁻¹	24,80	48,00	33,05	32,56
Suma OCP	ng.g ⁻¹	10,10	33,69	20,89	20,43

2.1. VD Zemplínska šírava

Vodné dielo Zemplínska šírava sa vybudovalo v rámci vodohospodárskych úprav Východoslovenskej nížiny v rokoch 1961 – 1965 ako bočná nádrž na rieke Laborec. Rozdeľovací objekt sa nachádza v Petrovcich nad Laborcom v rkm 112,2. Odpadový kanál VD Zemplínska šírava ústi do pôvodného koryta Čiernej vody. VD má dve sypané hrádze – východnú (má dĺžku 1973 m, šírku v korune 5,0 m a výšku 12 m) a juhozápadnú (má dĺžku 5430 m, šírku v korune 5,0 m). Celkový objem vodného diela je 185,0 mil. m³, z toho je 146,0 mil. m³ zásobný objem. Účelom vodného diela je vyrovnávanie povodňových prietokov a zabezpečenie vody pre priemysel a na závlahy rozsiahlych poľnohospodárskych pozemkov⁴. Podľa výsledkov meraní v roku 1987 objem nánosov v nádrži predstavoval 4 mil. m³, čo zodpovedá priemernému nárastu o 181 818 m³ za rok. Rieka Laborec sa na tomto objeme podieľa 90 %, zbytok usadenín pochádza z povodia malých prítokov. Výsledky merania vykonané v roku 1998 ukázali, že do tohto obdobia objem sedimentov vo vodnej nádrži vzrástol na 6,9 mil. m³, čo znamená, že zanášanie nádrže je menej intenzívne, ako to vyplynulo z meraní v roku 1987⁵.



Obrázok 1: Mapka odberových miest a pohľad na VD Zemplínska šírava

Ukazovateľ Σ PAU sa pohyboval v rozsahu 90 – 637 ng.g⁻¹ (priemer 439,33; medián 551). Spomedzi jednotlivých PAU majú najvýznamnejšie zastúpenie fluorantén, fenantrén a pyrén (41,50 %). Najvýznamnejšie sú zastúpené uhľovodíky so štyrmi aromatickými jadrami (38,50 %), nasledujú uhľovodíky s piatimi (23,46 %) a tromi jadrami (38,50 %). Diagnostické pomery koncentrácií vybraných PAU naznačujú zmiešaný petrogénny aj pyrogénny zdroj PAU. Petrogénym zdrojom môžu byť jednak úniky pohonných hmôt a prevádzkových tekutín z výhliadkovej lodi, ktorá v letnej sezóne pravidelne premáva z lodenice Hôrka, jednak úniky ropných látok z autocampov a športových lodeníc, ktoré sú situované na severnej strane vodného diela (Biela Hora, Hôrka, Medvedia hora, Kaluža, Kamenec, Klokočov, Paľkov). Významnejším zdrojom znečistenia pyrogénymi PAU v povodí môžu byť podniky Lepidlá, s.r.o. Strážske a strojárne Vihorlat, a.s. Snina, ale aj cca 30 km vzdialená tepelná elektrárňa vo Vojanoch.

Ukazovateľ Σ PCB sa pohyboval od 24,9 ng.g⁻¹ do 2530 ng.g⁻¹. Priemerná hodnota bola 806,94 ng.g⁻¹ a medián 624,98 ng.g⁻¹. Najvyššie koncentrácie dosahujú PCB 28 a PCB 31 (tieto dva trichlórobifenyly predstavujú 28,92 % z celkového množstva PCB), nasledujú hexa-, tetra-, penta-, hepta-, di- a oktachlórobifenyly. Významnejšie zastúpenie viacchlórovaných hepta- a oktachlórobifenylov naznačuje, že nejde o kongenéry, ktoré vznikajú pri spaľovaní látok s obsahom chlóru, ale o blízky zdroj znečistenia komunálnymi alebo priemyselnými odpadovými vodami. Najvýznamnejším znečisťovateľom polychlórovanými bifenyli v povodí je Chemko, a.s. Strážske. Podnik sa zaoberá chemickým priemyslom, odpadové vody sú odvádzané po nariadení v Strážskom potoku do toku Laborec v rkm 53,9. V rokoch 1959 – 1984 bolo podľa KOČAN ET AL. ⁶ v podniku vyrobených cca 21 500 ton PCB, čomu zodpovedá približne 1 600 ton odpadu väčšinou uskladneného v areáli podniku (najmä destilačné rezíduá ako vysoko chlórované bifenyly a terfenyly, PCDF a.i.).

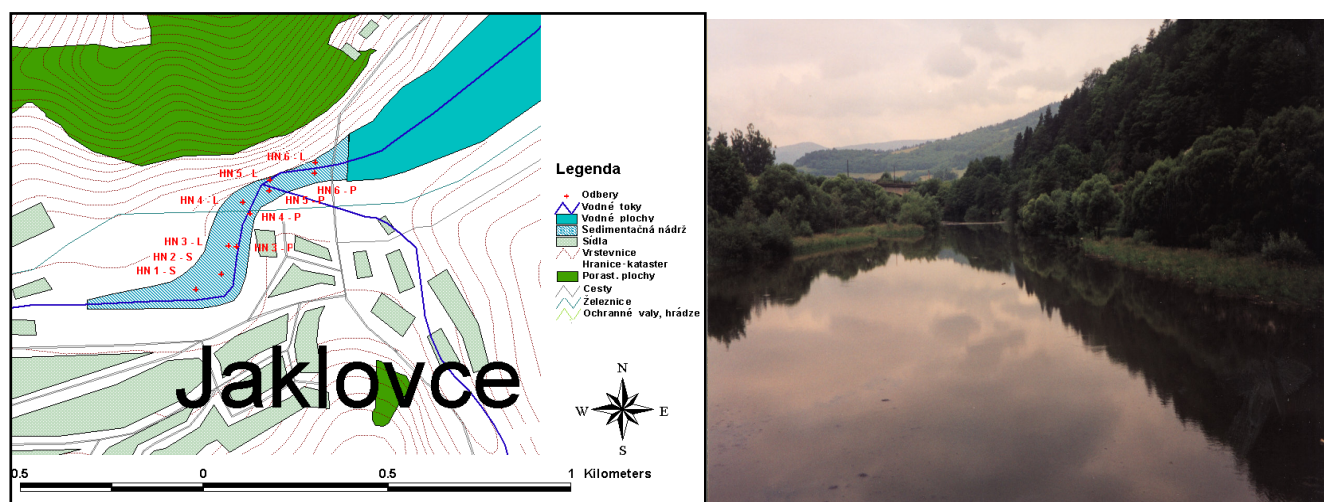
Z pohľadu kontaminácie dnových sedimentov organochlórovými polutantmi najvýznamnejší polutant predstavuje DDT a jeho metabolity. Ukazovateľ Σ DDT sa pohyboval v rozsahu 5,47 – 525,87 ng.g⁻¹ (priemer 73,53; medián 17,22). Vo všetkých prípadoch s výnimkou odberového miesta ZS4-S prevláda obsah DDE, čo naznačuje aeróbnou degradáciu DDT. Odberové miesto ZS4-S je v blízkosti obce Jovsa, odkiaľ sa v minulosti používané DDT mohlo krátko po aplikácii na rastliny prostredníctvom Porubského potoka dostať do sedimentu blízkej vodnej nádrže. Tu dochádza k jeho anaeróbnej biodegradácii. Koncentrácia hexachlórbenzénu sa pohybovala v rozsahu 0,27 – 2,64 ng.g⁻¹ (priemer 1,09; medián 1,01). Koncentrácia heptachlóru a lindanu bola vo všetkých odberových miestach nižšia ako 0,50 ng.g⁻¹.

2.2. VD Ružín

Sústava vodných diel Ružín sa nachádza na rieke Hornád a vzdutie zasahuje až do rieky Hnilec. Sústavu tvoria dva stupne: stupeň Ružín I v rkm 78,35, ktorý vytvára akumuláciu a Ružín II v rkm 68,24, ktorý vytvára vyrovnávaciu časť. Hlavným účelom VD Ružín I je zabezpečovať vodu pre priemysel mesta Košice, nadlepšovať prietoky koryta a výroba elektrickej energie. Hrádza je rockfillová. Šírka v korune je 6,0 m a dĺžka 330,0 m. Výška nad dnom údolia je 57,0 m. Celkový objem vodného

diela je 59,0 mil.m³, z toho zásobný 48,5m³. Vodné dielo bolo vybudované v rokoch 1963 – 1970 a celková zatopená plocha je 390 ha⁴. Podľa HOLUBOVÁ ET AL.⁷ bol vypočítaný objem nádrže pri maximálnej retenčnej hladine 52 mil. m³. Oproti roku 1969 (za 27 rokov) je to o 7 mil. m³ menej čo zodpovedá množstvu 260 tis. m³ ročne.

Pri takejto intenzite zanášania môžeme životnosť nádrže pri 80 % zanesení nánosmi odhadom a výpočtami stanoviť na 140 rokov. Podľa BOBRO ET AL.⁸ je v Belianskom 120 tis. m³ a Opátskom ramene 60 tis. m³ jednoducho ťažiteľných nánosov. Pre zníženie zanášania vodného diela boli vo vtokových častiach vybudované sedimentačné nádrže – na rieke Hnilec a na rieke Hornád. V ramene Hnilca od sútoku s Hornádom sa nachádzajú nánosy v množstve 460 tis. m³. V týchto častiach momentálne intenzívne prebiehajú sukcesné procesy, ktoré výrazne ovplyvňujú intenzitu sedimentácie a technické možnosti odstraňovania časti nežiaducich nánosov. Naposledy sa práce na Hnilickom ramene realizovali v rokoch 1989 – 1991, kedy boli odstránené nánosy v objeme 110 tis. m³. V doterajšom období bolo z nádrže celkovo odstránených cca 300 tis. m³⁹.

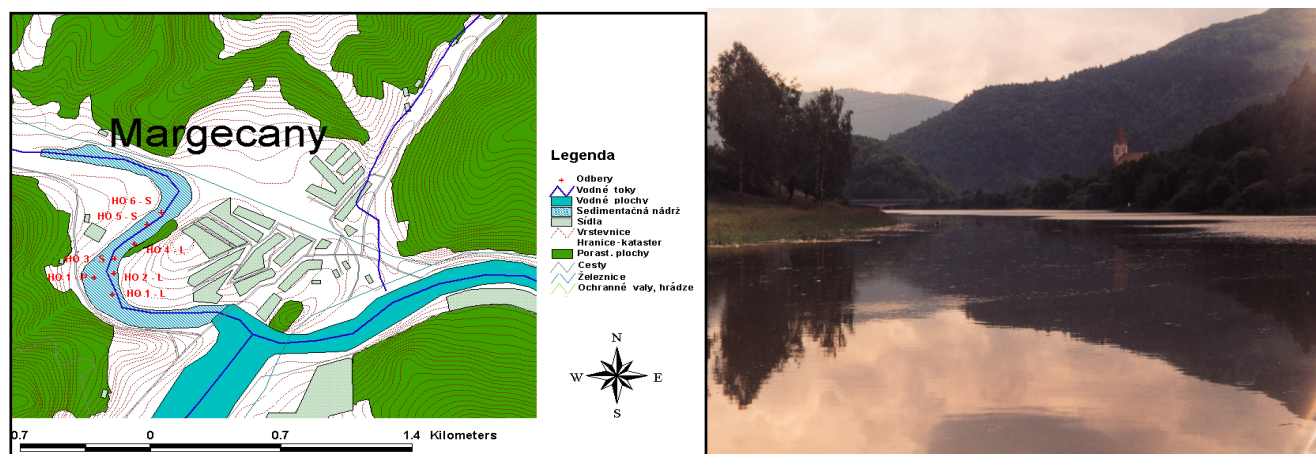


Obrázok 2: Mapa odberových miest a pohľad na VD Ružín – sedimentačná nádrž na prítoku Hnilec

V sedimentačnej nádrži na rieke Hnilec sa ukazovateľ **Σ PAU** pohyboval v rozsahu 2697 – 6554 ng.g⁻¹ (priemer 4498,67; medián 4260). Spomedzi jednotlivých PAU majú najvýznamnejšie zastúpenie fluorantén, pyrén a benzo(a)pyrén, ktoré predstavujú až 58,96 % zo všetkých PAU. Najčastejšie sú zastúpené uhľovodíky so štyrmi aromatickými jadrami (50,28 %), menej často sú zastúpené uhľovodíky s piatimi (23,42 %) a tromi jadrami (14,06 %). Použitie diagnostické pomery naznačujú pyrogénny zdroj týchto uhľovodíkov, ktorý vzniká spaľovaním biomasy alebo uhlia. Zdrojom znečistenia pyrogénymi polycyklickými aromatickými uhľovodíkmi môže byť Prakovská oceliarska spoločnosť, s.r.o., ktorá nadviazala na dlhodobú metalurgickú výrobu (v Prakovciach sa datuje od roku 1760).

Ukazovateľ **Σ PCB** sa pohyboval od 21,24 ng.g⁻¹ do 88,59 ng.g⁻¹. Priemerná hodnota bola 49,95 a medián 47,97 ng.g⁻¹. Najvyššie koncentrácie zo sledovaných kongenénov vykazujú PCB 28 a PCB, pričom zastupujú 29,33 % zo všetkých PCB. Podobne ako v prípade VD Zemplínska šírava prevládajú trichlórbifenyly, menej sú zastúpené hexa-, tetra-, penta-, hepta- a najmenej di- a oktachlórbifenyly. Pomer jednotlivých PCB naznačuje ich nepyrogénny pôvod, podľa izomérového zloženia pravdepodobne ide o Delor 106 a 103. Ich zdrojom znečistenia sú pravdepodobne podniky s dlhodobou metalurgickou a strojnickou tradíciou - ŽB Slovinky a bývalé Závody Ťažkého strojárstva v Prakovciach. Takáto výroba obvykle býva spojená s používaním procesných kvapalín a odmasťovacích prostriedkov, ktoré sa v minulosti vyrábali na báze alebo s prímiesou chlórovaných uhľovodíkov.

Ukazovateľ **ΣDDT** sa pohyboval v rozsahu 7,09 – 13,50 ng.g⁻¹ (priemer 10,00; medián 10,34). Z pomeru metabolitov DDT možno predpokladať jeho pôvod v erózii pôdy spojené s aeróbnou degradáciou. Koncentrácia **hexachlórbenzénu** sa pohybovala v rozsahu 0,53 – 9,00 ng.g⁻¹ (priemer 1,73; medián 1,00). Koncentrácia **heptachlóru** a **lindanu** bola vo všetkých odberových miestach nižšia ako 0,5 ng.g⁻¹.



Obrázok 3: Mapa odberových miest a pohľad na VD Ružín – sedimentačná nádrž na prítoku Hornád

V sedimentačnej nádrži na rieke Hornád sa ukazovateľ Σ PAU sa pohyboval v rozsahu 3909 – 7561 ng.g^{-1} (priemer 5224,85; medián 4955). Spomedzi jednotlivých PAU majú najvýznamnejšie zastúpenie fluorantén, pyrén a benzo(a)pyrén, ktoré predstavujú 44,47 % zo všetkých PAU. Najčastejšie sú zastúpené uhľovodíky so štyrmi aromatickými jadrami (50,50 %), menej sú zastúpené uhľovodíky s piatimi (23,02 %) a tromi jadrami (14,50 %). Použité diagnostické pomery naznačujú pyrogénny zdroj týchto uhľovodíkov, ktorý vzniká spaľovaním biomasy alebo uhlia. V sedimentačnej nádrži sa ako v jedinej nami sledovanej priehrade preukázala významná korelácia nielen medzi jednotlivými PAU, ale aj medzi PAU a obsahom sedimentárnej organickej hmoty. Je to pravdepodobne zapríčinené jednak odlišným charakterom sedimentárnej organickej hmoty, jednak pravdepodobne dlhodobým prísunom kontaminantov. Ich najväčším zdrojom môže byť podnik Kovohuty a.s., ktorý sa v súčasnosti zaoberá najmä spracovaním medi (v prvom kroku v šachtovej peci prebieha redukčné tavenie Cu materiálov, pričom ako palivo sa používa koks).

Ukazovateľ Σ PCB sa pohyboval od 24,8 ng.g^{-1} do 48 ng.g^{-1} . Priemerná hodnota bola 33,05 a medián 32,56 ng.g^{-1} . Najvyššie koncentrácie vykazuje PCB 153 a PCB 138, ktoré predstavujú 32,59 % vo všetkých polychlórovaných bifenyloch. Najviac sú zastúpené hexa -, tri- a pentachlórobifenyly. Izomérové zloženie je najviac príbuzné Deloru 106.

Ukazovateľ Σ DDT sa pohyboval v rozsahu 7,80 – 29,78 ng.g^{-1} (priemer 17,20; medián 16,84). Analogicky ako v predchádzajúcich prípadoch je jeho pôvod v erózii pôd. Koncentrácia hexachlórbenzénu sa pohybovala v rozsahu 0,90 – 2,80 ng.g^{-1} (priemer 2,29; medián 2,51). Koncentrácia heptachlóru a lindanu bola vo všetkých odberových miestach nižšia ako 0,5 ng.g^{-1} .

2.3. VD Veľké Kozmálovce

Vodná zdrž Veľké Kozmálovce sa nachádza na Hrone v rkm 68,6 nad obcou Starý Tekov. VD bolo vybudované v roku 1988 a slúži na krátkodobé vyrovnanie prietokov Hrona, umožňuje odbery vody pre závlahy a najmä odbery vody pre JE Mochovce. Hať je tvorená tromi poľami (so šírkou 18,0 m), pričom dve polia sú hradené segmentami s hradiacou výškou 6,2 m a jednou s hradiacou výškou 7,7 m so zníženou priepadovou hranou na preplachovanie zdrže. Celkový objem vodného diela je 2,7 mil. m^3 , z toho zásobný 2,1 mil. m^3 . Maximálna zatopená plocha je 62 ha⁴.

Hodnoteniu zanášania VD sa venujú HOLUBOVÁ ET AL.¹⁰. Autori stanovili 38 %-né zmenšenie pôvodného objemu nádrže oproti roku 1990. V blízkosti objektov vodného diela sú až 5 metrové nánosy, v strednej časti sa hrúbka nánosov pohybuje od dvoch do štyroch metrov a dokonca i vo výustnej časti Hrona dosahuje hrúbka nánosov až dva metre. Zo zamerania aktuálnej topografie realizovanej koncom októbra 2006 vyplýval 39%-ný úbytok objemu nádrže oproti roku 1990 (približne 78 200 m^3), čo je hodnota veľmi vysoká aj v porovnaní s ostatnými slovenskými nádržami a zdržami¹¹.



Obrázok 4: Mapa odberových miest a pohľad na VD Veľké Kozmálovce

Ukazovateľ Σ PAU sa pohyboval v rozsahu $7910 - 29538 \text{ ng.g}^{-1}$ (priemer 19034,17; medián 17611). Spomedzi jednotlivých PAU majú najvýznamnejšie zastúpenie fluorantén, pyrén a benzo(a)pyrén, ktoré predstavujú až 70,99 % zo všetkých PAU. Najčastejšie sú zastúpené uhľovodíky so štyrmi aromatickými jadrami (76,94 %), menej často sú zastúpené uhľovodíky s tromi (13,65 %) a piatimi jadrami (6,83 %). Použité diagnostické pomery naznačujú pyrogénny zdroj týchto uhľovodíkov, vznikajú spaľovaním biomasy alebo uhlia. V povodí VD sa nachádza viacero zdrojov PAU, ako príklad možno uviesť napr. SHP Harmanec, a.s. (podnik sa zaoberá výrobou tovaru z papiera a lepenky), Železiarne Podbrezová, a.s. (výroba oceľových bezšvíkových rúr valcovaných za tepla a ťahaných za studena), Fuchs – Petrochema, s.r.o. Dubová (výroba výrobkov z ropy a jej derivátov, predovšetkým výroba motorovej nafty a vykurovacích olejov), Biotika, a.s. Slovenská Ľupča (farmaceutický komplex), Bučina, a.s. Zvolen (najväčší spracovateľ drevnej hmoty na Slovensku), A.N.B., a.s. Žarnovica (výroba preglejok, dýh a lepeného dreva) a.i.

Ukazovateľ Σ PCB sa pohyboval v rozsahu od $27,31 \text{ ng.g}^{-1}$ do $51,58 \text{ ng.g}^{-1}$. Priemerná hodnota bola 43,20 a medián $44,49 \text{ ng.g}^{-1}$. Najvyššie koncentrácie dosahujú kongenéry PCB 153, PCB 138 a PCB 149. Tieto tri hexachlórobifenily zastupujú 41,78 % zo všetkých prítomných PCB. Menej sú zastúpené trichlórobifenily a pentachlórobifenily. Izomérové zloženie najlepšie koreluje s prípravkom Delor 106, ktorý sa používal ako prímies do farbív a ako plastifikátor.

Ukazovateľ Σ DDT sa pohyboval v rozsahu $14,08 - 25,68 \text{ ng.g}^{-1}$ (priemer 18,55; medián 17,39). Jeho pôvod možno predpokladať v erózii pôdy, čo je spojené s aeróbnou degradáciou tohto insekticídu. Koncentrácia **hexachlórbenzénu** sa pohybovala v rozsahu $0,66 - 9,24 \text{ ng.g}^{-1}$ (priemer 3,44; medián 2,59). Koncentrácia **heptachlóru a lindanu** bola vo všetkých odberových miestach nižšia ako $0,50 \text{ ng.g}^{-1}$.

2.4. Zhodnotenie rizika a možnosti využitia dnového sedimentu

Dnový sediment vzniká ako dôsledok erózie pôd, v menšej miere aj ako dôsledok chemických reakcií vo vodnom toku. Nekontaminovaný sediment možno využiť:

- v stavebníctve - použitie na stavbu podložia pri výstavbe ciest, na budovanie sypaných hrádzi vodných diel, ako tehliarsky materiál, výnimočne keramický. Môžu sa použiť tiež pri zahumusovaní častí cestných telies, na takých miestach, kde nemôžu ovplyvniť poľnohospodárske pôdy,
- k zúrodneniu poľnohospodárskych pôd - priama aplikácia dnových sedimentov pri tvorbe nových poľnohospodárskych pôd na nepoľnohospodárskych úsekoch terénu, na opustených alebo nepoužívaných pôdach, ale aj k rekultivácii skládok, tuhých priemyselných, energetických a komunálnych odpadov, tiež k rekultivácii kontaminovaných až devastovaných pôd, alebo defektných poľnohospodárskych pôd (kyslé, plytké, skeletovité, ílovité, silne piesčité) a pod.).

Ako však vyplynulo z nášho prieskumu:

- v sedimente VD Zemplínska šírava sa potvrdil predpoklad zaťaženia prostredia najmä polychlóvanými bifenyli. Sediment podľa „Metodického pokynu MŽP SR z 27.8.1998 č.549/98-2 na hodnotenie rizík zo znečistených sedimentov tokov a vodných nádrží“ predstavuje závažné riziko pre okolité prostredie, pričom nepriaznivý vplyv možno očakávať často (*Canadian Sediment Quality Guideline for the protection of Aquatic Life*). Sediment nemožno aplikovať na pôdu (zákon č. 203 / 2009 Z.z. v znení neskorších predpisov).
- vo VD Ružín I – boli zaznamenané zvýšené obsahy chlórovaných uhľovodíkov a PAU. Sediment v sedimentačnej nádrži na rieke Hnilec predstavuje potenciálne riziko ohrozenia okolitého prostredia, (*Metodický pokyn MŽP SR z 27.8.1998 č.549/98-2*) pričom nepriaznivý vplyv na ekosystém je možné očakávať často (*Canadian Sediment Quality Guideline for the protection of Aquatic Life*). Aj napriek tomu ho je možné aplikovať na pôdu (zákon č. 203 / 2009 Z.z. v znení neskorších predpisov). Sediment v sedimentačnej nádrži na rieke Hornád dosahuje analogické hodnotenie kontaminácie ako sediment v sedimentačnej nádrži na rieke Hnilec.
- sediment z VD Veľké Kozmálovce obsahuje vysoké obsahy polycyklických aromatických uhľovodíkov. Sediment predstavuje potenciálne riziko ohrozenia okolitého prostredia (*Metodický pokyn MŽP SR z 27.8.1998 č.549/98-2*), pričom negatívny vplyv na ekosystém je možné očakávať často (*Canadian Sediment Quality Guideline for the protection of Aquatic Life*) a nemožno ho aplikovať na pôdu (zákon č. 203 / 2009 Z.z. v znení neskorších predpisov).



Obrázok 5: Možnosť aplikácie nekontaminovaných sedimentov na Slovensku ²¹.

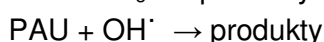
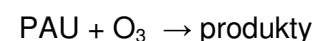
Parameter organického znečistenia	mg/kg sušiny
Suma PAU acenaftén, fenantrén, fluorén, fluorantén, pyrén, benzo(b+j+k)fluorantén, benzo(a)pyrén, benzo(ghi)perylén, indeno(1,2,3-c,d)pyrén	6,8
Suma kongenéro PCB PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180	0,8
Adsorbovateľné organicky viazané halogény	500

Tabuľka 2: Limitné hodnoty rizikových látok v dnovom sedimente podľa Zákona č. 203 / 2009 Z.z. v znení neskorších predpisov

2.5. Možnosti aplikácie ex-situ remediačných technológií

Rozhodujúcim faktorom pri posudzovaní možnosti zapracovania sedimentu do pôdy je rozsah kontaminácie sedimentu. Ako je zrejmé z predchádzajúcej podkapitoly, sedimenty sledovaných vodných diel sú najčastejšie kontaminované polycyklickými aromatickými uhľovodíkmi a polychlóvanými bifenyli v obsahoch, ktoré po vyťažení budú predstavovať riziko ohrozenia okolitého životného prostredia. Pri ich dekontaminácii, aj vzhľadom na obrovské množstvá tohto materiálu možno využiť nasledovné remediačné techniky:

- **Rozpúšťacia extrakcia (chemická extrakcia, vymývanie pôdy)** – ide o najčastejšie využívanú metódu ex-situ dekontaminácie. Pri rozpúšťacej extrakcii sú kontaminanty z pôd resp. kontaminovaného sedimentu odstraňované použitím jedného alebo viacerých rozpúšťadiel. Najčastejšie sa na extrakciu alebo vymývanie PAU, PCB z pôd používajú zmesi vody a rozpúšťadiel. Pokrok v tejto oblasti zahŕňa používanie netoxických a biologicky odbúrateľných činidiel ako je cyklodextrín a rastlinný olej, ako aj použitie superkritických a subkritických kvapalín ^{12,13,14}.
- **Aplikácia ozónu (O₃)** môže iniciovať nepriamo oxidačnú reakciu rozkladom na OH radikály. Pri oxidácii PAU ozónom, PAU podliehajú degradácii priamou reakciou alebo za pomoci radikálov, ako ukazuje nasledovná schéma:

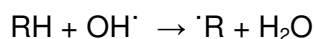
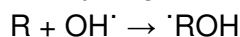


Táto oxidácia je podmienená najmä teplotou, vlhkosťou pôdy, zrnitosným zložením pôdy resp. dnového sedimentu (dokázaný väčší úbytok PAU z piesočnatých pôd ako z ílovitých) a pod.¹⁵

- **Fentonova reakcia** - Fentonovo činidlo (objavené v roku 1980 H.J. Horstmanom Fentonom) môže byť tiež použité na remediáciu pôd znečistených PAU a PCB¹⁶. Hlavným princípom je oxidácia železnatých kationov peroxidom vodíka za vzniku železitých kationov, radikálu OH[•] a hydroxylového aniónu:



Nestabilný hydroxylový radikál OH[•] mineralizuje organické polutanty (R):



V súčasnosti sa vzhľadom na finančnú náročnosť a problematickú aplikáciu tejto metódy upúšťa od používania hydroxylových radikálov (Fentonovo činidlo), hľadajú sa ich náhrady ako sú napr. síranové a persíranové radikály (aktivované či neaktivované peroxodisírany S₂O₈²⁻).

- **Dehalogenácia** - je proces, ktorý odstraňuje halogény (najmä chlór) z nebezpečných polutantov a mení ich tak na menej nebezpečné látky. K dehalogenácii dochádza buď nahradením halogénových funkčných skupín v molekule alebo úplnému rozkladu kontaminantu¹⁷. Medzi klasické procesy dehalogenácie možno zaradiť sodíkový proces (technológia využívajúca dispergovaný Na), dehalogenáciu glykolátmi alkalických kovov (technológia substitúcie halogénov hydroxylom, používajú sa Na/K alebo ich hydroxidy + polyetylénglykol), katalytický rozklad v alkalickom prostredí (náhrada halogénu atómom vodíka, je potrebné alkalické prostredie, donor vodíka a katalyzátor) či technológiu solvatovaných elektrónov (kovový Na v kvapalnom amoniaku). Použitelnosť týchto technológií je vzhľadom na obrovské množstvá sedimentu, technologickú náročnosť ako aj úroveň kontaminácie minimálna. Ako vhodnejšia sa javí dehalogenácia biotechnologickými metódami. Perspektívne sa ukazujú byť metódy tzv. sekvenčnej anaeróbno – aeróbnej degradácie POPs (striktne biologickej, alebo za prítomnosti nula mocného železa).
- **Fytoremediácia** – je relatívne nenáročná bioremediačná technológia ktorá využíva rastliny na extrakciu, izoláciu a detoxikáciu pôd a dnových sedimentov. Aj keď sa v princípe jedná o in – situ metódu, možno ju aplikovať aj na vyťaženom sedimente rozprestretom na vhodnom izolačnom podklade. Fytoremediačné technológie sa delia na: fytodegradáciu / fytotransformáciu (proces, pri ktorom dochádza k absorpcii, premene a odbúravaniu toxických organických látok vnútri rastliny), rizodegradáciu (zvýšenie množstva pôdných baktérii v pôde vďaka koreňovému systému vysádzania rastlín. Korene vylučujú do pôdy rôzne látky ako napr. cukry, alkoholy a.i, ktoré stimulujú množenie mikroorganizmov) a fytovolatilizáciu (príjem znečisťujúcich látok koreňmi a transport do nadzemných častí rastliny, kde prebieha biotransformácia znečisťujúcej látky do prchavej formy. Prchavá forma sa vyparuje do atmosféry).
- **Landfarming** - technológia je postavená na stimulácii aeróbnej mikrobiálnej činnosti pomocou prevzdušňovania a/alebo pridaním minerálov, živín a vlhkosti. Ak sú kontaminované pôdy, resp. na nej rozhrnuté dnové sedimenty plytké (t.j. < 91,44 cm pod povrchom), je možné účinne stimulovať mikrobiálnu aktivitu in – situ, bez hĺbenia pôdy. Táto metodika sa využíva v prípade nepriepustného ílovitého podložia a nízkeho množstva zrážok. Ak sú pôdy alebo vrstva vyťaženého sedimentu kontaminované hlbšie ako 152,4 cm, mali by sa hĺbiť a na povrchu ex - situ aplikovať remediačnú technológiu. Pôdne podmienky sú kontrolované monitorovaním vlhkosti a obsahu živín, frekvencie aerácie a pôdneho pH na optimalizovanie rýchlosti rozkladu kontaminantu¹⁸.
- **Kompostovanie** - je prirodzený, riadený, prevažne aeróbny biochemický proces, pri ktorom z pôvodných organických látok vplyvom živých organizmov, obzvlášť mikroorganizmov, vzniká organické hnojivo – kompost. Prídavok kontaminovanej zeminy k kompostovanému materiálu resp. vhodná aplikácia kompostov do kontaminovanej pôdy / vrstvy sedimentu podporuje biodegradáciu organických kontaminantov v zeminách. Prídavok kompostu môže urýchľovať biodegradáciu zvýšením aeróbnej kapacity pôdy, zlepšením pH, pufrovacej a vodnej kapacity, zlepšením štruktúry pôd, prídavkom živín a stopových prvkov, interakcií humusových látok kompostu a kontaminantov, ochranou pred fytotoxickými látkami pri fytoremediácii. Množstvo kompostu potrebného pre úspešnú biodegradáciu veľmi kolíše podľa druhu kontaminantu a podmienok prostredia^{19,20}.

- **Biopiles** - je hybridná metóda landfarmingu a kompostovania. Materiál uzatvorený v podobe hromád vysokých 2-3 metre v betónových nádržiach je obohatený o živiny a niekedy aj o mikroorganizmy, pravidelne sa prevzdušňuje a zavlažuje (vylúhované kontamináty v roztoku sú odvádzané). Oproti predošlým metódam je rozdiel v šetrení plochy a vznikajúce plyny môžu byť efektívnejšie a lacnejšie zachytávané^{19,20}.

Záver

Polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU), polychlóvané uhľovodíky (PCB) a organochlórové pesticídy (OCP) sú typickými predstaviteľmi perzistentných organických polutantov prítomných aj v sedimentoch študovaných vodných diel na Slovensku. Potreba zabezpečenia akumulácie a protipovodňovej funkcie nádrží vodných diel vyžaduje pravidelné odstraňovanie nánosov usadenín. Obrovské množstvá potenciálne využiteľného materiálu vytvárajú tlak na hľadanie dostatočne účinného, ale aj ekonomického riešenia dekontaminácie sedimentu s následnou utilizáciou v lesnom hospodárstve a poľnohospodárstve.

Pod'akovanie

Autori ďakujú Českému geologickému ústavu v Brne za vykonané analýzy a VUVH v Bratislave za pomoc pri odbere vzoriek.

Literatúra

- [1] Boháček, Z., Bezděk, J., Kovářová, M., Hanák, J., Toul, J. a Müller, M. 2003: Characteristics of organic matter and contents of some ubiquitous hydrophobic organic pollutants in selected soils and sediments. *Bulletin of Geosciences*, 78, 3, 179 – 204.
- [2] Sirotiak, M., Khun, M. a Hiller, E. 2010: Composition, distribution and potential sources of selected POPs in bottom sediments from three water reservoirs, Slovakia. *Scientific Bulletin of Mineral Resources and Environment Faculty, Series D: Mining, Mineral Processing, Non-ferrous Metallurgy, Geology and Environmental Engineering*. North University of Baia Mare, Romania.
- [3] Valúchová, M., Kučeráková, K., Hlavatý, Z. a Hucková A. 2005: Legislatívne predpisy používané na hodnotenie sedimentov v SR - ich vzájomné porovnanie. In: Hucko, P. 2005: Sedimenty vodných tokov a nádrží. SVHS ZSVTS pri VUVH, Bratislava, 115 - 127.
- [4] Abaffy, D. a Lukáč, M. 1979: Vodné diela na Slovensku. *Príroda*. 321 s.
- [5] Pavlík, K. 1998: Nádrž Zemplínska Šírava - Aktualizácia čiar objemov. Záverečná správa. Geo-hydro, Bratislava, 30s.
- [6] Kocan, A., Petřík, J., Jursa, S., Chovancová, J. a Drobná, B. 2001: Environmental contamination with polychlorinated biphenyls in the area of their former manufacture in Slovakia. *Chemosphere*, 43, 596 - 600.
- [7] Holubová, K., Mišík, M. a Lukáč, M. 1996: Vývoj erózie sedimentačných procesov vo vodnej nádrži Ružín. Záverečná správa VUVH Bratislava, čiastkovej úlohy B-1 Esprit Banská Štiavnica.
- [8] Bobro, M., Brehuv, J. a Hančulák, J. 2000: Hodnotenie nánosov v nádrži vodného diela Ružín I podľa kritérií pre životné prostredie. *Acta Montanistica Slovaca*, 5, 3, 332 - 335.
- [9] Miščík, M., Mydla, D. a Brehuv, J. 2010: VS Ružín – prehodnotenie retenčných možností nádrže a vplyv sedimentačných procesov na plnenie základných účelov. *Vodohospodársky spravodajca*, 5 - 6, s. 13 – 15.
- [10] Holubová, K., Szolgay, J., Mišík, M. a Lisický, M. 2002: Výskum odtokového režimu a hydrodynamiky prúdenia extrémnych prietokov na rieke Hron vo vzťahu k protipovodňovej ochrane územia. Záverečná správa. VUVH, Bratislava, 60s.
- [11] Lukáč, M. a Mravcová, K. 2009: Modelovanie hydrodynamických podmienok v zdrži Veľké Kozmálovce a hodnotenie erózie v povodí nad zdržou. *Vodohospodársky spravodajca*, 11 - 12, 15 – 19.

- [12] Gong, Z. Wilke, B. M., Alef, K., Li, P. a Zhou, Q. 2006: Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from manufactured gas plant-contaminated soils using sunflower oil: laboratory column experiments. *Chemosphere*, 62, 780-787.
- [13] Kubátová, A., Jansen, B., Vaudoisot, J. F. a Hawthorne, S. B. 2002: Thermodynamic and kinetic models for the extraction of essential oil from savory and polycyclic aromatic hydrocarbons from soil with hot (subcritical) water and subcritical CO₂. *Journal of Chromatography*, A975, 175-188.
- [14] Viglianti, Ch., Hanna, K., de Brauer, Ch. a Germain, P. 2006: Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged - contaminated soil using cyclodextrins: experimental study. *Environmental Pollution*, 140, 427-435.
- [15] O'Mahony, M. M., Dobson, A. D. W., Barnes, J. D. a Singleton, I. 2006: The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere*. 63, 307-314.
- [16] Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y. a Camel, V. 2005: Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fentons reagent process. *Chemosphere*, č. 59, 1427-1437.
- [17] Stručný prehľad sanačných metód. Manuál pre systematické hodnotenie environmentálnych záťaží, SAŽP Banská Bystrica, ENVGEO Banská Bystrica, 2008.
- [18] Maila, M. P. a Cloete, T. E. 2004: Bioremediation of petroleum hydrocarbons through landfarming: Are simplicity and cost-effectiveness the only advantages? *Environmental Science and Bio/Technology*, 3, 349 – 360.
- [19] Sasek, V., Bhatt, M., Cajthaml, T., Malachova, K. a Lednicka, D. 2003: Compost-mediated removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 44, 336-342.
- [20] Cajthaml, T., Bhatt, M., Sasek, V. a Mateju, V. 2002: Bioremediation of PAH-contaminated soil by composting: a case study. *Folia Microbiol.*, 47, 696-700.
- [21] http://www.podnemapy.sk/portal/verejnost/kal_smer/kal_smer.aspx

Contamination of bottom sediments in selected water reservoirs and possibilities of their ex – situ remediation

Maroš Sirotiak, Veronika Kupková^a

^a Materiálovotechnologická fakulta STU, Paulínska 16, 917 24 Trnava, SR
e-mail: maros.sirotiak@stuba.sk

Summary

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated hydrocarbons (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) for their ability to persist in long-term environmental and health significance (toxic, carcinogenic and mutagenic properties) considered as typical representatives of persistent organic pollutants (POPs). They have a strong ability to bind to solid sorbents or particulate matter (dust, but fine particles and colloids bottom sediments) and living organisms (bioaccumulate). Therefore also Protection Environmental Agency (EPA) lists several of them as priority pollutants to be monitored in land and aquatic ecosystems. Eliminate POPs from the environment is not easy and not always feasible. Promising methods seem to be biodegradation. The advantage of this procedure is its simplicity, low cost, low environmental impact, and particularly the possibility of assigning the decontamination of ex situ and in situ. A successful method of removing POPs from the environment can also include the progressive method, which may include the use of ozone and other oxidants supercritical fluid extraction, the extraction of cyclodextrins, vegetable oils and also phytoremediation.

In this paper we evaluate contamination of bottom sediments of organic contaminants in three waterworks in Slovakia as well as a description of selected remediation technologies, which for those specific waterworks may be used.

Keywords: bottom sediments, remediation, VD Zemplínska Šírava, VD Veľké Kozmálovce, VD Ružín, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated hydrocarbons, organochlorine pesticides

Texturní a transportní charakteristiky půdních vzorků v areálu bývalého chemického výrobního závodu Deza Ostrava

Olga Šolcová^a, Petr Klusůň^a, Karel Soukup^a, Pavel Krystyník^a, Lenka Wimmerová^b

^aÚstav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 135/2, 165 02 Praha 6

^bDekonta, a.s., Dřetovice 109, 273 42 Stehlčevy

e-mail: solcova@icpf.cas.cz, kluson@icpf.cas.cz, soukup@icpf.cas.cz, krystynik@icpf.cas.cz, wimmerova@dekonta.cz

Souhrn

V předkládané studii jsou vyhodnoceny texturní a transportní charakteristiky dlouhodobě znečištěného horninového prostředí ohrožujícího zdroje pitné vody. Vedle geologických a hydrologických poměrů a popisu kontaminace lokality patří vyhodnocení texturních a transportních charakteristik horninového prostředí k důležitým faktorům přímo ovlivňujícím rychlost postupu znečištění. V měření lokalitě byly provedeny tři vrty a v hloubkách od 0 do 9 metrů bylo odebráno vždy po 10 vzorcích. Texturní vlastnosti byly vyhodnoceny z dat získaných ze rtuťové porozimetrie a heliové pyknometrie a transportní charakteristiky z výsledků difúzních a permeačních toků měřených v Grahamově difúzní a v permeační cele. Hodnoty skutečné (heliové) hustoty byly pro všechny vzorky téměř totožné s minimálními odchylkami, kdežto porozita, zdánlivá (rtuťová) hustota i intruzní objem vykazovaly se zvyšující se hloubkou odběrného vrtu klesající trend. Výsledky transportních charakteristik jsou v souladu s výsledky texturních analýz, kdy poměr porozity a tortuozity také vykazuje klesající trend s rostoucí hloubkou vrtu a i vyhodnocené poloměry transportních pórů jsou největší u vzorků odebíraných z hloubek 0 a 1 m.

Klíčová slova: texturní charakteristiky, difúze v půdním prostředí, kontaminace zdrojů pitné vody

Úvod

Areál bývalého výrobního podniku Deza Ostrava, a. s. (v současnosti Lahos, s. r. o.) lze označit za typickou lokalitu s dlouhodobě přetrvávajícím znečištěním horninového prostředí, včetně následné kontaminace podzemních vod. Toto znečištění kriticky ohrožuje životní prostředí, zdroje pitné vody pro ostravskou aglomeraci a zdraví obyvatelstva¹. Negativní projevy znečištění je možné pozorovat i v místech relativně vzdálených od této plochy. Areál (asi 30 ha) patří mezi lokality s nejzávažnější a nejrozsáhlejší mírou znečištění v celém Moravskoslezském kraji. V areálu po desetiletí sídlil podnik, který zde v rámci svého širokého výrobního programu nakládal a manipuloval (z dnešního pohledu nešetrně k životnímu prostředí) s řadou chemických látek. Z tohoto důvodu je horninové prostředí lokality kontaminováno polyaromáty, aromáty, amonnými ionty, chlorovanými uhlovodíky, fenoly a dalšími chemickými látkami, které se postupně uvolňují do podzemních vod^{2,3}.

Metodika

V případě podobných lokalit jsou zpravidla poměrně dobře známy širší geologické a hydrologické poměry a s nimi související rozsah a šíření kontaminace. Rovněž popis samotné kontaminace bývá uspokojivý¹. Podrobnější zhodnocení texturních a transportních charakteristik půdních vzorků však bývá opomíjeno, přestože jde z hlediska zadržení a dalšího šíření kontaminace o klíčové údaje. V této studii předkládáme metodiku a diskusi výsledků určení a zhodnocení texturních a transportních vlastností souboru půdních vzorků odebraných ve zmíněné lokalitě.

V areálu bývalého výrobního závodu Deza Ostrava byly provedeny tři vrty (Obrázek 1), ze kterých bylo vždy odebráno deset horninových vzorků v hloubkách od 0 do 9 m; celkem tedy 30 vzorků. Texturní charakteristiky byly určeny pomocí rtuťové porozimetrie a heliové pyknometrie⁴. Transportní

charakteristiky byly posouzeny s pomocí metody založené na pozorování přenosu hmoty v Grahamově difuzní cele a v tzv. permeační cele^{5,6}.



Obrázek 1: Orientační rozložení popisovaných vrtů

Experimentální část

V rámci vrtných prací byly na lokalitě dne 1. – 2. 6. 2010 odvrtny nevystrojené sondy **D1 až D3**. Sondy byly vrtány strojní vrtnou soupravou URB 2A do hloubky 9 m p. t. V průběhu sondážních prací byly odebírány z vrtných profilů nevystrojených sond vzorky zemin v intervalu 1 m dle standardních operačních postupů pro odběr vzorků zemin - SOP 01.0.5. Odebraný materiál, každý vzorek v objemu 0,5 litru, byl odebrán do specializované vzorkovnice a uložen v přenosném termoboxu. Celkem bylo odebráno **30** vzorků ze **3** sond. Místa odběru vzorků jsou zřejmá z přiložené mapy na obrázku 1.

Porozita

Rtuťová porozimetrie

Metoda je založena na vysokém povrchovém napětí rtuti, která většinu porézních látek nesmáčí (tzn. úhel smáčení θ je vyšší než 90°). V důsledku toho tlak potřebný pro vtlačení rtuti do pórů závisí pouze na jejich poloměru a to tak, že čím je pór užší, tím je potřebný tlak vyšší. Porovnáním síly způsobené povrchovým napětím rtuti a působícího tlaku se dospěje k rovnici⁴:

$$\pi r^2 p = -2\pi r \gamma \cdot \cos \theta$$

$$r = \frac{-2\gamma \cos \theta}{p}$$

kde γ značí povrchové napětí rtuti (při 20°C $\gamma = 0,485 \text{ N/m}$), θ úhel smáčení povrchu porézní látky rtutí (obvykle se uvažuje $\theta = 130^\circ$), r je poloměr póru, do kterého rtuť vstupuje právě při tlaku p . Odebrané vzorky byly před měřením zbaveny vlhkosti a těkavých látek při teplotě 105°C po dobu 10 hodin. Samotná měření byla provedena na přístroji AUTOPORE III (Micromeritics).

Heliová pyknometrie

Tato metoda se používá k určení tzv. skutečné (heliové) hustoty porézních materiálů. K měření je užíváno helium, které je schopno vstoupit i do nejmenších pórů o velikosti několika desetin nanometru. Vzorky byly před měřením zpracovány jako v předchozím případě. Měření heliové (skutečné) hustoty porézního materiálu bylo prováděno na přístroji AccuPyc 1330 (Micromeritics).

Transportní vlastnosti

Transportní parametry testovaných vzorků zemin byly stanoveny z pozorování difuzního transportu inertních plynů zkoumanou zeminou, přičemž platí, že hybnou silou difuze je obecně gradient složení plyné směsi. Vlastní experimenty s jednotlivými vzorky půd byly provedeny v Grahamově difuzní cele⁵. Grahamova difuzní cela představuje modifikovanou verzi klasické Wickeho-Kallenbachovy cely, která v současné době nalézá frekventované využití především při studiu izobarické difuze v porézních látkách. V průběhu měření protékají čisté plyny (binární difuze) případně směsi plynů (vícesložková difuze) oddělenými komorami difuzní cely, dokud není dosaženo ustáleného stavu (cca 25 min od zahájení experimentu). Poté se uzavře vstup a výstup plyného proudu do dolní komory difuzní cely a přes čtyřcestný ventil se připojí digitální objemový průtokoměr (Optiflow, Agilent Technologies), kterým se přímo měří celkový molární difuzní tok vzorky testovaných zemin.

Pro vyhodnocení difuzních a permeačních experimentů byl použit model průměrného transportního póru (MTPM z anglického *Mean Transport-Pore Model*)⁶. Tento model porézního prostředí byl odvozen za předpokladu, že rozhodující část transportu plynu probíhá v tzv. transportních pórech, které jsou znázorněny jako svazek rovnoběžných neprotínajících se kapilár s kruhovým průřezem s poloměrem rozloženým okolo střední hodnoty, $\langle r \rangle$ (první parametr modelu). Šířka intervalu této distribuce je charakterizována střední hodnotou čtverce poloměrů, $\langle r^2 \rangle$ (druhý parametr). Konečně třetí parametr modelu, ψ , představuje poměr porozity, ϵ_t , a tortuozity, q_t , transportních pórů, $\psi = \epsilon_t / q_t$. V matematickém vyjádření je tato modelová představa založena na konstitutivní Maxwellově-Stefanově rovnici pro přechod mezi Knudsenovou oblastí difuze a oblastí kontinua.

Výsledky a diskuse

Porozita

V následujících tabulkách jsou sumarizovány texturní charakteristiky jednotlivých vzorků z různých hloubek pro všechny tři vrty.

Tabulka 1: Vrt D1

vrt D1 Hloubka (m)	Celkový intruzní objem (cm ³ /g)	ρ_{He} (g/cm ³)	ρ_{Hg} (g/cm ³)	ϵ (-)
0	0,45	2,35	1,13	0,52
1	0,42	2,30	1,11	0,52
2	0,21	2,64	1,69	0,36
3	0,14	2,65	1,93	0,27
4	0,12	2,66	1,98	0,27
5	0,13	2,67	1,90	0,29
6	0,11	2,68	1,96	0,27
7	0,15	2,68	1,89	0,29
8	0,10	2,70	2,05	0,24
9	0,09	2,68	2,27	0,15

Tabulka 2: Vrt D2

vrt D2 Hloubka (m)	Celkový intruzní objem (cm ³ /g)	ρ_{He} (g/cm ³)	ρ_{Hg} (g/cm ³)	ε (-)
0	0,14	2,66	1,95	0,27
1	0,14	2,67	1,91	0,28
2	0,18	2,68	1,79	0,33
3	0,14	2,68	1,90	0,29
4	0,08	2,67	2,18	0,18
5	0,07	2,66	2,16	0,19
6	0,07	2,66	2,17	0,19
7	0,06	2,66	2,25	0,15
8	0,08	2,65	2,24	0,15
9	0,09	2,65	2,10	0,21

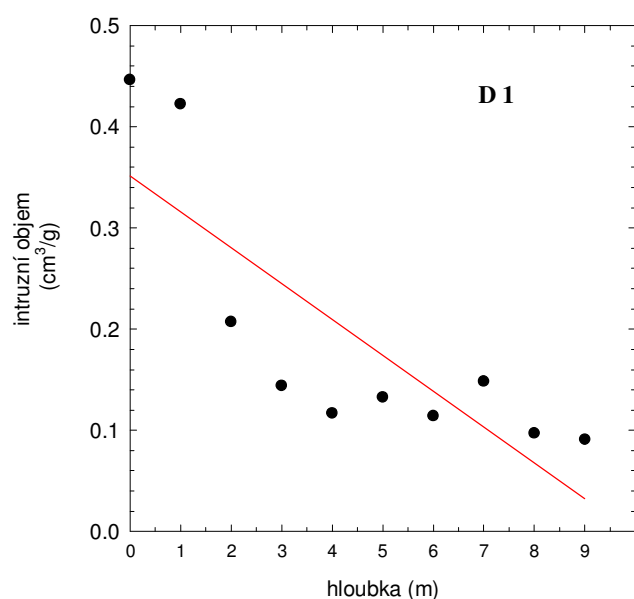
Tabulka 3: Vrt D3

vrt D3 Hloubka (m)	Celkový intruzní objem (cm ³ /g)	ρ_{He} (g/cm ³)	ρ_{Hg} (g/cm ³)	ε (-)
0	0,16	2,63	1,85	0,29
1	0,16	2,62	1,81	0,31
2	0,16	2,65	1,87	0,29
3	0,14	2,65	1,86	0,30
4	0,14	2,66	1,80	0,32
5	0,16	2,67	1,80	0,32
6	0,11	2,67	2,01	0,25
7	0,07	2,66	2,22	0,17
8	0,08	2,65	2,15	0,19
9	0,11	2,65	2,11	0,21

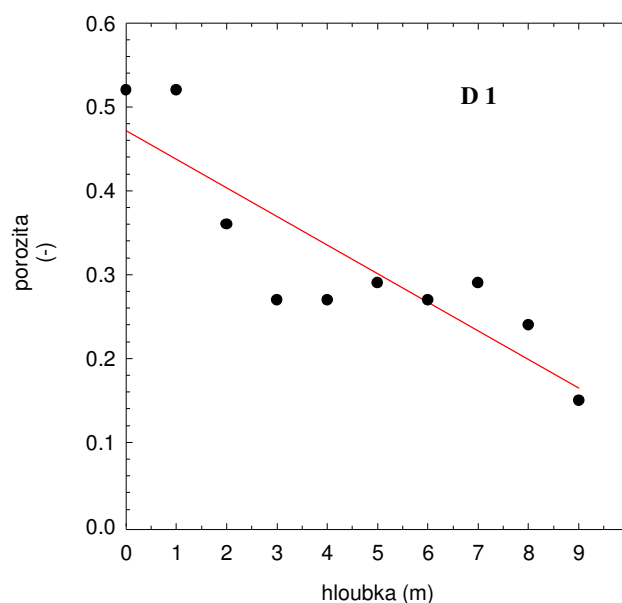
Heliová hustota (ρ_{He}) se měnila pro všechny vzorky pouze minimálně, a to v rozmezí 2,62-2,7 g/cm³. Z těchto dat lze usuzovat, že ve všech vrtech i hloubkách se nachází materiál přibližně shodného složení. Je zřejmé, že horninové podloží se u všech vrtů nachází ve větší hloubce. Drobné odchylky v heliové hustotě zjištěné pouze ve vrtu D1 v hloubce 0 a 1 metru, a to 2,3 a 2,35 g/cm³, mají neprůkazný charakter a mohly být způsobeny jakoukoliv manipulací s horní vrstvou zeminy v lokalitě vrtu D1 v minulosti.

Hodnoty celkového intruzního objemu vykázaly u všech vrtů jasný klesající trend se zvyšující se hloubkou, čemuž odpovídají zvyšující se hodnoty rtuťové hustoty (ρ_{Hg}). Vzhledem k minimálním rozdílům v hodnotách heliové hustoty, klesající trend vykázala i porozita (ε) vypočtená pro jednotlivé vzorky. S klesající hloubkou dochází k postupné sintraci zeminy a k zániku pórů v mikro a mesoporézní oblasti i k postupnému zužování makropórů při současném snižování jejich objemu.

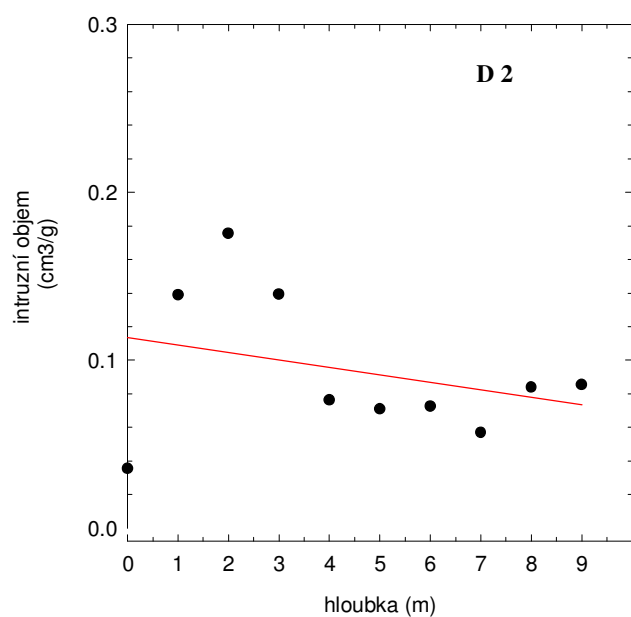
Na obrázcích 2 až 7 jsou zobrazeny závislosti intruzního objemu a porozity na hloubce pro všechny tři vrty. Vzhledem k tomu, že se jedná o přírodní materiál a ne homogenizovaný vzorek je klesající trend obou veličin velmi zřetelný.



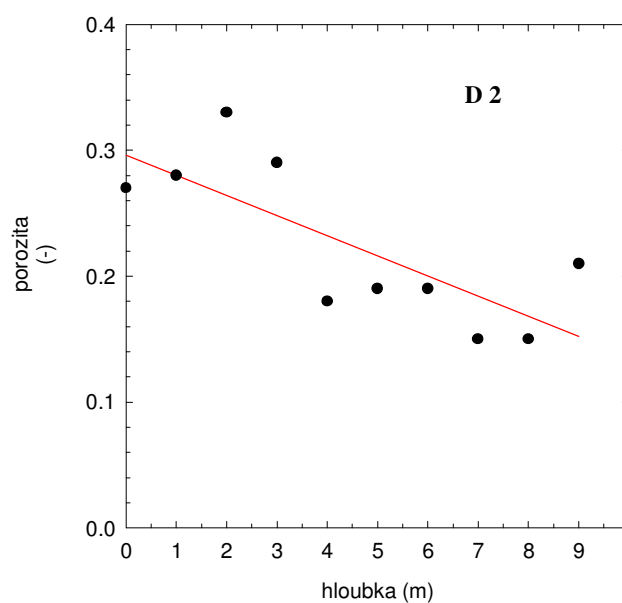
Obrázek 2: Závislost intruzního objemu na hloubce vrt D1



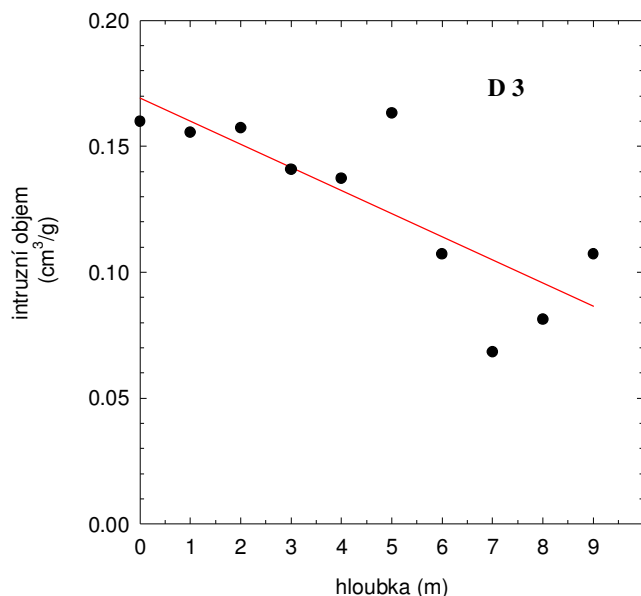
Obrázek 3: Závislost porozity na hloubce vrt D1



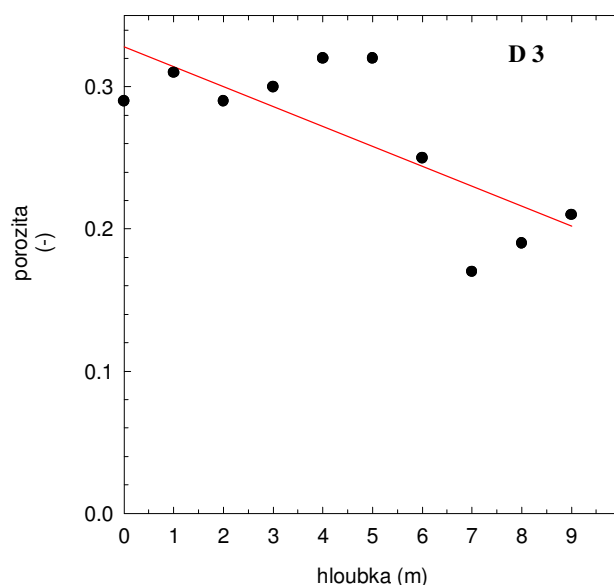
Obrázek 4: Závislost intruzního objemu na hloubce vrt D2



Obrázek 5: Závislost porozity na hloubce vrt D2



Obrázek 6: Závislost intruzního objemu na hloubce vrt D3



Obrázek 7: Závislost porozity na hloubce vrt D3

Dále byly vypočteny diferenciální distribuce pórů. U všech vrtů byl zřejmý stejný trend, a to posun maxim jednotlivých distribucí pórů k menším poloměrům s přibývajícím hloubkou vrtu (hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 1-3). Tento trend je v souladu se změnou porozity i intruzního objemu pórů.

Transportní vlastnosti

Z difuzních experimentů byly vyhodnoceny dvojice transportních parametrů $\langle r \rangle \psi$, ψ a z permeačních experimentů je přístupná dvojice parametrů $\langle r \rangle \psi$, $\langle r^2 \rangle \psi$. Kombinací difuzních výsledků ($\langle r \rangle \psi$, ψ) s permeačními výsledky ($\langle r \rangle \psi$, $\langle r^2 \rangle \psi$) tedy získáme všechny transportní parametry modelu MTPM. V následující tabulce jsou uvedeny příslušné transportní parametry získané pro vybrané vzorky zemín z vrtu D1.

Tabulka 4: Transportní parametry - vrt D1

vrt D1 Hloubka (m)	$\langle r \rangle \psi$ (μm)	ψ (-)	$\langle r \rangle$ (μm)
0	11,2	0,22	51
1	2,04	0,20	10
2	0,15	0,14	1,1
3	0,077	0,11	0,70
4	0,023	0,09	0,25
5	0,021	0,12	0,18
6	0,011	0,10	0,11
7	0,068	0,08	0,85
8	0,27	0,07	3,9
9	0,092	0,04	2,3

Z dat uvedených v tabulce 4 je patrný pokles hodnot parametru ψ (jenž v sobě zahrnuje porozitu transportních pórů, ϵ_t) s rostoucí hloubkou odběrového místa, což je ve shodě s výsledky texturní analýzy, které rovněž prokázaly zřetelný pokles porozity v závislosti na hloubce odběrového místa. Také poloměry transportních pórů ($\langle r \rangle$) vykazovaly největší hodnoty u povrchových vzorků půd a vzorků odebraných bezprostředně u povrchu. O něco vyšší hodnoty $\langle r \rangle$ odpovídající hloubce odběrového místa

8 m, respektive 9 m byly způsobeny velmi nízkým celkovým objemem pórů (a tudíž i porozity). Vzhledem k tomu se na difuzním transportu největší měrou podílí převážně širší póry (makropóry), přičemž souhrnný příspěvek pórů s menšími poloměry (mikro a mesopóry) k difuznímu transportu je vzhledem k jejich zanedbatelnému objemu statistický nevýznamný. Shodné trendy byly nalezeny i v případě vrtů D2 a D3.

Závěr

V případě řady oblastí dlouhodobě znečištěných průmyslovou činností dochází k vážnému ohrožení spodních vod. Obvykle jsou známy geologické a hydrologické poměry lokality, stejně jako rozsah a typ samotné kontaminace. Zhodnocení texturních a transportních charakteristik půdních vzorků však bývá opomíjeno. V tomto příspěvku byla diskutována metodika pro hodnověrné zhodnocení texturních a transportních vlastností souboru půdních vzorků odebraných v několika pokusných sondách v lokalitě bývalého výrobního závodu Deza Ostrava. Bylo zjištěno, že půdní vrstvy se skládají v měřených hloubkách ze stejného materiálu, přičemž nejnižší stanovená porozita nad 0,15 je dostatečně vysoká a nezabraňuje k prostupu škodlivin horninovým prostředím i ve vrstvách okolo 9m. Dále byla ověřena možnost využití jednoduché texturní analýzy – měření heliové hustoty, k detekci změny složení půdních vzorků.

Seznam symbolů

MTPM	model průměrného transportního póru	
p	tlak	[Pa]
q	tortuozita	
q_t	tortuozita transportních pórů	
r	poloměr pórů	[μm]
γ	povrchové napětí	[N/m]
ε	porozita	
ε_t	porozita transportních pórů	
Θ	úhel smáčení	
ρ_{He}	skeletální (heliová) hustota	
ρ_{Hg}	zdánlivá (rtuťová) hustota	
ψ	poměr porozity a tortuozity	

Poděkování

Práce byly realizovány za finanční podpory z prostředků státního rozpočtu prostřednictvím Ministerstva průmyslu a obchodu ČR (projekt ev. č. FT-TI1/065)..

Literatura

- [1] Tylčer, J., Cron, M.: DANCEE. Komplexní ochrana vodního zdroje Nová Ves 2. fáze - závěrečná zpráva. AQ-test, s.r.o., Ostrava, 2002.
- [2] Žáček, J., Cron, M., Szurmanová, Z.: Hydraulické bariéry v areálu bývalých Urxových závodů (bariéra DEZA), pololetní zpráva 1/2009 – 6/2009. AQD-test, s.r.o., Ostrava, 2009.
- [3] Žáček, J., Cron, M., Szurmanová, Z.: Hydraulické bariéry v areálu bývalých Urxových závodů (bariéra DEZA) - Roční zpráva 1/2009 – 12/2009. AQD-test, s.r.o., Ostrava, 2010.
- [4] Webb P.A., Orr C: Analytical methods in fine particle technology, Micromeritics instrument corporation,, Norcross, USA, 1997.
- [5] Soukup K., Schneider P., Šolcová O.: Comparison of Wicke-Kallenbach and Graham's Diffusion Cells for Obtaining Transport Characteristics of Porous Solids. (Eng) Chem. Eng. Sci. 63(4), 1003-1011 (2008)
- [6] Soukup. K., Vícesložková difúze v pórech a platnost Grahamova zákona, disertační práce, VŠCHT, ÚCHP 2006

Texture and Transport Characteristics of the Ground Samples from the Former Chemical Factory Deza Ostrava Area

Olga Solcova^a, Petr Kluson^a, Karel Soukup^a, Pavel Krystynik^a, Lenka Wimmerova^b

^aInstitute of Chemical Process Fundamentals, Rozvojova 135/2, 165 02 Praha 6

^bDekonta a.s., Dretovice 109, 273 42 Stehlceves

Summary

The aim of this study was to evaluate textural and transport characteristics of the long-term polluted ground environment directly threatening the fresh water sources. Beside the geological and hydrological conditions and the local contamination description, the evaluation of textural and transport characteristics belongs to the important factors immediately influence contamination. Three boreholes in depths from 0 to 9 meters were made in the surveyed location and 10 samples from each borehole were collected. Those samples underwent mercury porosimetry and helium pycnometry tests to determine textural characteristics. Transport characteristics were evaluated from diffusion and permeation fluxes measured in the Graham's diffusion cell and the permeation cell. True (helium) densities oscillated only slightly for all measured samples, porosity, apparent (mercury) density as well intrusion volume showed decreasing tendency with the increasing depth of boreholes. Textural properties are corroborated by transport characteristics owing to that the porosity and tortuosity ratio also showed decreasing tendency with the depth increase and the largest transport pore diameters were evaluated for samples which came from 0 and 1 meter depth.

Keywords: *Textural characteristics, Diffusion in soil environment, Fresh water sources contamination*

Rekultivační význam bentonitu při vytváření nových půd na výsypkách severočeské hnědouhelné pánve

Petr Čermák^a, Pavel Kounovský^b

^aVýzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, v. v. i., Žabovřeská 250, 156 27 Praha 5-Zbraslav, e-mail: cermak@vumop.cz

^bLitvínovská uhelná, a. s., Czech Coal Group, V. Řezáče 315, 434 67 Most, e-mail: p.kounovsky@luas.cz

Souhrn

Jsou popsány půdní vlastnosti antropozemě překryté, antropozemě hlubokohumózní a antropozemě humózní na výsypkách severočeské hnědouhelné pánve rekultivované bentonitem a ovlivněné 25letým půdotvorným procesem. Významným ekologickým přínosem při rekultivaci texturálně lehkých výsypkových zemin a substrátů již uhelné sloje bentonitem se stávají kromě úpravy chemických a ostatních půdních vlastností (zrnitostního složení, půdní reakce, sorpce, obsahu K, Mg, Ca) zejména hydrofyzikální půdní vlastnosti (vododržnost, protierozní odolnost). Takto rekultivované stanoviště rovněž umožňuje bezproblémové zalesnění širším sortimentem stromů i keřů domácího původu.

Klíčová slova: výsypka, sorbent, bentonit, fyzikální a sorpční vlastnosti, zúrodňovací vlastnosti bentonitu, ekologické využití bentonitu

Úvod

Bentonit je hornina s vysokým obsahem jílového minerálu montmorillonitu, s perspektivou jeho použití v celé řadě průmyslových odvětví. K zemědělským a lesnickým účelům se využíval před rokem 1990 zejména pro účely komplexní meliorační úpravy deficitních půdních vlastností texturálně lehkých půd – písků (půdní reakce, sorpčních vlastností, obsahu hořčíku a vápníku, vododržnosti, ulehlosti). Současné nevyužívání tohoto významného melioračního sorbentu v zemědělství i lesnictví je zapříčiněno momentálním nezájmem společnosti o další zvyšování produkčního potenciálu půd a naopak přikládání většího významu na zvyšování funkcí půd ekologických. I v tomto směru lze však považovat použití bentonitu při úpravě a ochraně nově vytvářené krajiny po báňské činnosti za velmi významné.

Tento příspěvek chce upozornit na vlastnosti bentonitu, které vedly k významnému posílení především ekologických (hydrických, protierozních, biologických) funkcí vytvářených nových půd – antropozemí na výsypkách severočeské hnědouhelné pánve.

Experimentální část

Bentonit je jílovitá hornina, jejíž podstatu tvoří jílové minerály ze skupiny montmorillonitu. To jsou vhodné alumosilikáty, jejichž strukturní jednotkou jsou trojvrstvy složené z vrstvy hliníkových oktaedrů, uložených mezi dvěma vrstvami křemíkových tetraedrů. Hliník a zvláště křemík bývají izomorfne zastoupeny kationty o nižším mocenství, což způsobuje negativní náboj montmorillonitových částic. Ten bývá vyrovnáván kationty uloženými mezi trojvrstvami (nejčastěji Na, Ca, K, Mg). Tyto kationty jsou vzájemně snadno vyměnitelné. Kromě vysoké výměnné sorpční kapacity je pro montmorillonit charakteristický vysoký stupeň disperzity, velký aktivní povrch a schopnost bobtnat, tj. přijímat značné vody do mezivrstevních prostorů za současného zvětšování objemu [3, 4, 6]. Ložiska bentonitu jsou převážně vázána na vulkanické oblasti, kde vznikla zjilnatěním různých sopečných produktů. Méně kvalitní montmorillonitické jíly však mohou být i sedimentárního původu.

K rekultivačním účelům byl bentonit použit v severočeské hnědouhelné pánvi na výsypce Střimice DB [2,7,8], která se nachází severovýchodně od města Mostu směrem na Rudolice. Území náleží do klimatického regionu teplého a suchého (T 1), s průměrnou roční teplotou 8 – 9 °C a vegetační 14 – 15 °C, s průměrným ročním srážkovým úhrnem 500 – 550 mm a vegetačním 300 – 330 mm. Na výsypce

jsou uloženy výsypkové substráty texturálně lehké a horniny již uhelné sloje s nepříznivými chemickými i fyzikálními půdními vlastnostmi z lomu Maxim Gorkij. Původní zalesnění svahů výsypky bylo provedeno v roce 1967, následnou výsadbu charakterizoval až 90% úhyn sazenic a vlivem přivalových dešťů i velký svahový sesuv, kdy bylo nezbytné část obce Rudolice evakuovat.

V roce 1970 předložily Báňské projekty Teplice návrh na využití vyklizovaných bentonitů z lomu Černý vrch pro účely rekultivace a sanace svahu poškozeného svahovým sesuvem o celkové rozloze 52 ha. K rekultivačním účelům použitý průmyslový bentonit z tohoto ložiska se lišil od bentonitu v té době těženého pro zemědělské účely (lokalita Velké Třebušice) menší příměsí uhličitanu vápenatého, oxidů železa a organické hmoty, které bentonitu pro průmyslové účely vadily a zemědělskému používanému při úpravě písčitých půd spíše prospívaly.

Realizace tohoto opatření byla uskutečněna v roce 1974 návozem bentonitických zemin o celkové mocnosti cca 0,5 m, které byly následně dvoufázově zapraveny do půdního profilu meliorační orbou. Takto technicky upravený svah byl zatravněn a později úspěšně zalesněn širším sortimentem keřů a stromů. Současně byl bentonit na této výsypce použit i při rekultivaci náhorní plošiny k zemědělským účelům jako překryv povrchu výsypky o celkové mocnosti 0,1 – 0,15 m, za účelem oddělení výsypkového substrátu s nepříznivými půdními vlastnostmi a zvýšení vododržnosti překryvu vytvořeného z ornice.

Obdobný technologický postup zemědělské rekultivace byl v té době realizován i na výsypce Svoboda. Podle „Taxonomického klasifikačního systému půd České republiky“ [5] lze klasifikovat rekultivačně vytvořený půdní profil na svahu výsypky DB pro lesnické účely jako antropozem překrytou, na náhorní plošině pro zemědělské účely jako antropozem hlubokohumózní a na náhorní plošině výsypky Svoboda pro zemědělské účely jako antropozem humózní [1].

Výsledky a diskuse

Pedologická charakteristika vytvořených antropozemí ve stáří 25 let

Antropozem překrytá: půdní horizont o celkové mocnosti 0,6 m vytvořený z bentonitu a výsypkové zeminy, lze zrnitostně (dle Nováka) hodnotit jako jílovitohlinitý až jílovitý, půdní reakce výměnná je neutrální, je vápnitý, sorpčně nasycený, kationová výměnná kapacita je velmi vysoká, má velmi nízký až nízký obsah humusu, nízký obsah fosforu, velmi vysoký obsah draslíku, hořčíku a vápníku, je velmi silně vododržný, silně pórovitý, podle charakteristiky ulehlosti je kyprý a z hlediska infiltračních vlastností ho lze charakterizovat součinitelem nasycené hydraulické vodivosti $0,0135 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Navazující půdní horizont tvořený původní výsypkovou zeminou lze zrnitostně hodnotit jako hlinitopísčitý, půdní reakce výměnná je silně kyselá, je bezkarbonátový, sorpčně nenasycený, kationová výměnná kapacita je nízká až velmi nízká, má velmi nízký obsah humusu, nízký obsah fosforu, draslíku, hořčíku a vápníku, je středně vododržný, slabě až mírně pórovitý a podle kritéria ulehlosti (objemové hmotnosti) je velmi ulehlý. Oproti výsypkové zemině představuje půdní horizont upravený bentonitem významnou úpravu zrnitostního složení (nárůst částic $<0,01 \text{ mm}$), půdní reakce, sorpčních vlastností, obsahu draslíku, hořčíku a vápníku, nárůst maximální kapilární vodní kapacity a snížení ulehlosti.

Antropozem hlubokohumózní: půdní horizont o celkové mocnosti 0,5 m vytvořený z ornice, lze zrnitostně hodnotit jako hlinitý, půdní reakce výměnná je neutrální, je bezkarbonátový, sorpčně nasycený, kationová výměnná kapacita je vysoká, má střední obsah humusu, nízký obsah fosforu, velmi vysoký obsah draslíku a hořčíku, vysoký obsah vápníku, je silně vododržný, mírně pórovitý, podle kritéria ulehlosti je velmi ulehlý a z hlediska infiltračních vlastností ho lze charakterizovat součinitelem nasycené hydraulické vodivosti $0,0312 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Navazující půdní horizont vytvořený pouze z bentonitu a původní výsypkovou zeminu lze pedologicky hodnotit obdobně jako vytvořený půdní profil u antropozemě překryté, tj. půdní horizont $0 - 0,6 \text{ m} = 0,5 - 0,65 \text{ m}$ a $>0,7 \text{ m} = >0,7 \text{ m}$. Oproti ornici představuje aplikace bentonitu prakticky další bezvýznamnou úpravu půdních vlastností vytvořeného půdního profilu a oproti výsypkové zemině ale opět významnou úpravu půdních vlastností, zcela porovnatelnou s hodnoceným stavem u antropozemě překryté. Zajímavým odborným problémem je i stav přirozeného geogenního zatížení bentonitu a výsypkové zeminy některými rizikovými prvky a jeho porovnání se stavem, který představuje povrch ornice dlouhodoběji zatěžovaný imisemi pocházejícími ze spalování fosilních paliv v tepelných elektrárnách a dalšího znečišťujícího průmyslu v tomto územním regionu. Tento vývoj lze u této antropozemě charakterizovat takto (jako kritérium bylo použito limitní pozadí

požadované pro ostatní půdy náležející do zemědělského půdního fondu dle vyhlášky MŽP ČR, č. 13/1994 Sb., pro lesní půdy v ČR limity obsahu těchto prvků nejsou stanoveny):

As – obsah u výsypkové zeminy a bentonitu výrazně podlimitní, obsah u ornice se blíží limitu

Be – obsah u výsypkové zeminy i bentonitu výrazně podlimitní, nárůst obsahu představuje ornice

Cd – obsah u výsypkové zeminy a bentonitu výrazně podlimitní, významnější nárůst obsahu představuje ornice

Co – obsah u výsypkové zeminy výrazně podlimitní, nárůst obsahu představuje ornice, významný nárůst obsahu až o cca 100 % oproti limitu představuje bentonit

Cr – obsah u ornice výrazně podlimitní, nárůst obsahu představuje výsypková zemina, významný nárůst obsahu až o cca 450 % oproti limitu představuje bentonit

Cu – obsah u výsypkové zeminy výrazně podlimitní, nárůst obsahu představuje ornice, významný nárůst obsahu až o cca 250 % oproti limitu představuje bentonit

Mo – obsah u výsypkové zeminy i bentonitu výrazně podlimitní, mírný nárůst obsahu představuje ornice

Ni – obsah u výsypkové zeminy výrazně podlimitní, mírný nárůst obsahu představuje ornice, významný nárůst obsahu až o cca 300 % oproti limitu představuje bentonit

Pb – obsah u bentonitu výrazně podlimitní, mírný nárůst obsahu představuje výsypková zemina a významnější zvýšení obsahu ornice

V – obsah u výsypkové zeminy a ornice výrazně podlimitní, nárůst obsahu o cca 20 % oproti limitu představuje bentonit

Zn – obsah u výsypkové zeminy a ornice výrazně podlimitní, nárůst obsahu k hranici limitu představuje bentonit

Hg – obsah u výsypkové zeminy a bentonitu výrazně podlimitní, nárůst obsahu představuje ornice

Antropozem humózní: půdní horizont vytvořený z ornice lze pedologicky hodnotit jako u antropozemě hlubokohumózní vytvořené na výsypce Střimice DB. Obdobný půdní stav představuje i horizont upravený bentonitem s tím rozdílem, že na této výsypce byla rekultivačně aplikována podstatně menší vrstva bentonitických zemin (5 – 7 cm, někde i méně) a stanovené vlastnosti u jednotlivých hodnocených půdních horizontů se v hodnoceném stáří výsypky již významněji prolínají. Dalším ovlivňujícím (rušícím) faktorem docílené úpravy půdních vlastností při použití bentonitu na této lokalitě je plošně i značně heterogenní výskyt zvýšeného obsahu jílnatých částic ve výsypkové zemině.

Obsah rizikových prvků u antropozemě hlubokohumózní uvádí graf č. 1 – 2 a ostatní půdní vlastnosti u hodnocených antropozemí tabulky 1 – 3.

Tabulka 1: Chemické a ostatní půdní vlastnosti

Výsypka- antropozem	Půdní horizont (cm)	Půdní stav	Půdní reakce výměnná	Obsah organických látek (%)	Kationtová výměnná kapacita (cmol/kg)	Obsah uhličitánů (%)
Střimice I. – hlubokohumózní	0-20	ornice	6,9	1,7	24,2	0,3
	20-50	ornice	7,0	1,6	25,9	0,2
	50-65	bentonit	7,2	0,1	49,6	3,9
	70-100	výsypka	3,3	1,7	8,5	<0,1
Svoboda- humózní	0-20	ornice	6,1	2,4	20,2	<0,1
	20-30	bentonit	6,9	0,5	30,2	1,9
	40-70	výsypka	6,9	0,8	10,8	<0,1
Střimice I.- překrytá	0-10	bentonit+výsypka	7,1	1,5	48,2	4,5
	10-60	bentonit+výsypka	7,1	0,1	52,0	5,6
	70-100	výsypka	3,7	0,5	3,6	<0,1

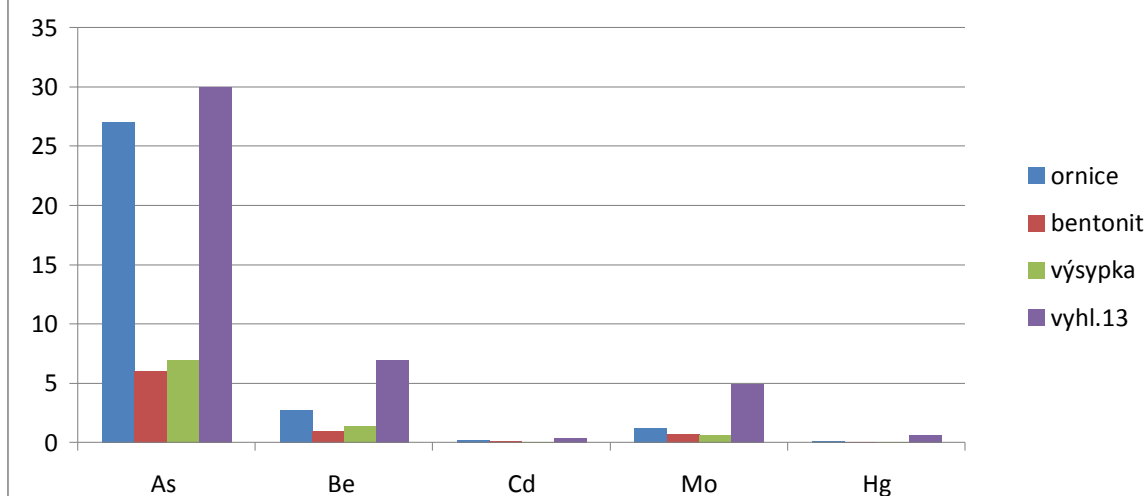
Tabulka 2: Obsah přijatelných živin

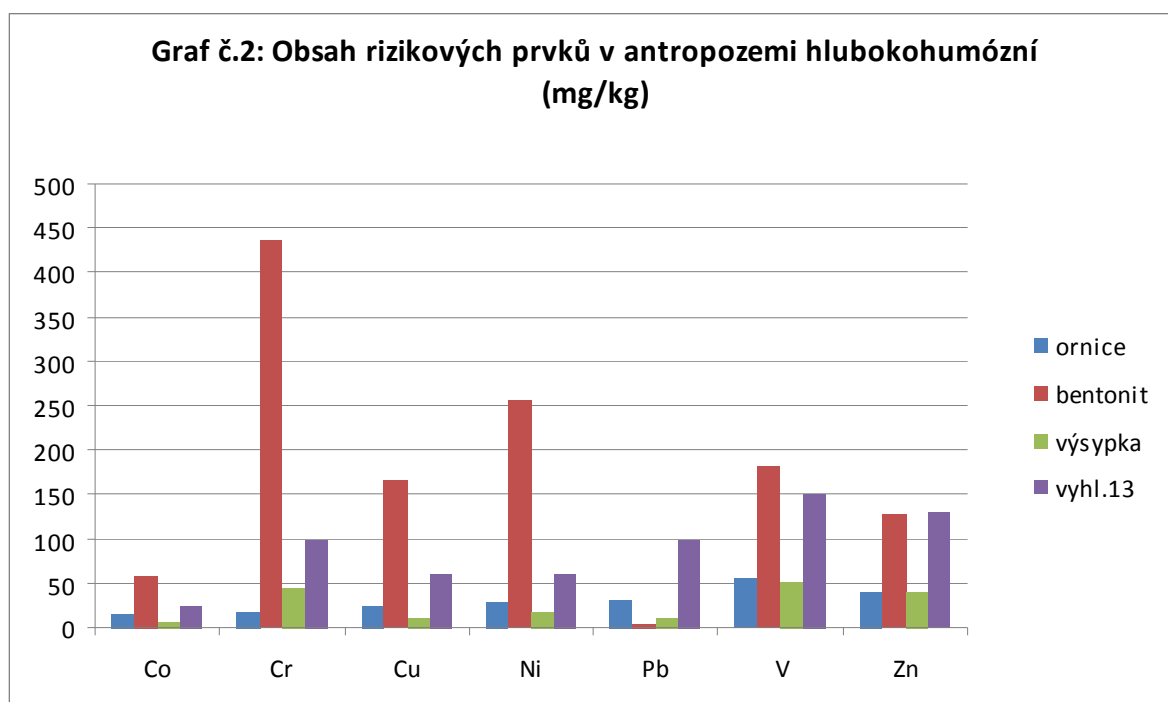
Výsypka - antropozem	Půdní horizont (cm)	Půdní stav	Mehlich III (mg/kg)			
			P	K	Mg	Ca
Střimice I. hlubokohumózní	0-20	ornice	31	244	492	3372
	20-50	ornice	29	234	537	3756
	50-65	bentonit	1	271	2848	7620
	70-100	výsypka	3	27	150	465
Svoboda - humózní	0-20	ornice	29	475	3820	7325
	20-30	bentonit	4	362	5170	6870
	40-70	výsypka	17	42	59	191
Střimice I. překrytá	0-10	bentonit+výsypka	29	475	3820	7325
	10-60	bentonit+výsypka	4	362	5170	6870
	70-100	výsypka	17	42	59	191

Tabulka 3: Fyzikální půdní vlastnosti

Výsypka-antropozem	Půdní horizont (cm)	Půdní stav	Maximální kapilární vodní kapacita (% obj.)	Maximální kapilární nasáklivost (% obj.)	Pórovitost (%)	Minimální vzdušná kapacita (% obj.)	Objemová hmotnost (g/cm ³)
Střimice I. - hlubokohumózní	0-20	ornice	37	49	45	8	1,46
	20-50	ornice	38	48	44	6	1,51
	50-65	bentonit	52	58	56	4	1,31
	70-100	výsypka	30	36	34	4	1,74
Svoboda-humózní	0-20	ornice	35	44	43	8	1,49
	20-30	bentonit	46	51	52	6	1,36
	40-70	výsypka	37	47	46	9	1,45
Střimice I. - překrytá	0-10	bentonit+výsypka	55	63	64	9	0,92
	10-60	bentonit+výsypka	49	55	56	7	1,15
	70-100	výsypka	28	33	35	7	1,69

Graf č.1: Obsah rizikových prvků v půdním profilu antropozemě hlubokohumózní (mg/kg)





Závěr

Za nejvýznamnější rekultivační účinek použití bentonitu (kromě úpravy zrnitostního složení, půdní reakce, sorpčních vlastností a obsahu K, Mg, Ca) při úpravě texturálně lehkých zemin a substrátů již uhelné sloje v podmínkách srážkového deficitu a na svazích o vyšší sklonitosti lze považovat docílenou hydrofyzikální úpravu stanoviště.

Dochází k významnému zvýšení maximální kapilární vodní kapacity (vododržnosti), kdy při použití omezeného množství bentonitu (v koncentracích do 1 %) se vytváří z části nekapilárních pórů (>0,2 mm) podíl pórů podmínečně kapilárních (vyšší dávky se pak projeví již přímým poutáním vody bentonitem).

Docílená hydrická úprava takto rekultivačně upraveného stanoviště po použití vysokých dávek bentonitu je zřejmá i ze stanovených retenčních křivek u antropozemě překryté (půdního horizontu 0 – 0,6 m), kde průběh odvodnění v oblasti vyšších tlakových výšek se významně přibližuje půdnímu stavu optimálnímu, za který lze považovat z hlediska retenční úpravy krajiny překryv povrchu výsypky středně těžkou orníci.

Významným rekultivačním kritériem se stávají též protierozní půdní vlastnosti po aplikaci bentonitu, které potenciálně upravují hydraulickou vodivost stanoviště (infiltrační vlastnosti) oproti texturálně lehké výsypkové zemině až o 2 řády a na svahu o sklonu 14 – 16 % významně eliminují erozní procesy.

Rovněž z hlediska biologického lze považovat použití bentonitu za přínosné. Velmi dobrou růstovou vitalitou na antropozemi překryté ve stáří 25 let se vyznačuje borovice lesní – *Pinus sylvestris* L., borovice černá – *Pinus nigra* Arn., modřín opadavý – *Larix decidua* Mill., bříza bělokorá – *Betula verrucosa* Ehrh., dub letní – *Quercus robur* L., dub červený – *Quercus rubra* L., jasan ztepilý – *Fraxinus excelsior* L., javor klen – *Acer pseudoplatanus* L., javor jasanolistý – *Acer negundo* L., jilm vaz – *Ulmus laevis* Pallas., lípa srdčitá – *Tilia cordata* Mill., jeřáb ptačí – *Sorbus aucuparia* L., třešeň mahalebka – *Prunus mahaleb* L., líska obecná – *Corylus avellana* L., hlošina úzkolistá – *Elaeagnus angustifolia* L., rakytník řešetlákový – *Hippophae rhamnoides* L., tamaryšek drobnokvětý – *Tamarix parviflora* DC., šeřík obecný – *Syringa vulgaris* L., zimolez tatarský – *Lonicera tataricum* L., tavolník vrbolistý – *Spiraea salicifolia* L., žanovec měchýřník – *Colutea arborescens* L., ptačí zob obecný – *Ligustrum vulgare* L., pámelník bílý – *Symphoricarpos albus* Blacke.

Literatura

- [1] Čermák P., Kohel J.: Hodnocení půdotvorného procesu antropozemí severočeské hnědouhelné pánve, jejich kategorizace a využití. Studie, výstup z řešení výzkumného záměru MZe-M07-99-01. VÚMOP Praha, 2003, s.62.
- [2] Jonáš F.: Metodiky rekultivace ve vztahu k půdotvorným procesům na výsypkách v SHR. Hnědé uhlí, 1980, s. 45 – 48.
- [3] Lhotský J.: Meliorační výsledky s bentonitem. Meliorace, 1969, roč. 5, č. 1, s. 23 – 32.
- [4] Lhotský J.: Theory of bentonite behaviour in soil. Scientific Monographs. VÚM Praha, 1970, s. 377.
- [5] Němeček J. a kol.: Taxonomický klasifikační systém půd České republiky. ČZÚ Praha, 2001, s. 79.
- [6] Podlešáková E., Kremer J.: O účinku bentonitu na vymývání živin z písčité zeminy. Vědecké práce VÚM Praha, 1967, č. 1, s. 1 – 10.
- [7] Řehoř M., et al.: Application of new methods in solving current reclamation issues of Severočeské Doly, a.s. location. Surface Mining – Braunkohle & Other Minerals, 58, 6/2006 pp. 283 – 286.
- [8] Špiřík F.: Racionalizace lesnických rekultivací území, devastovaných báňskou činností v oblasti SHR – komplexními opatřeními. Metodika pro praxi. VÚMOP Praha, 1992, s. 29.

The reclamation importance of the bentonite in the new soil forming processes on the dumps in the North-Bohemian brown coal region

Petr Čermák^a, Pavel Kounovský^b

^aResearch Institute for Soil and Water Conservation, Žabovřeská 250, 156 27 Praha 5 – Zbraslav, e-mail: cermak@vumop.cz

^bLitvinov brown-coal region a.s., Czech Coal Group, V. Řezáče 315, 434 67 Most, e-mail: p.kounovsky@luas.cz

Summary

The soil characteristics of the anthrosol over-covered, the anthrosol deep-humic and the anthrosol humic on the dumps of the North-Bohemian brown-coal basin reclaimed using bentonite and influenced by the 25-years acting soil development process are described. The significant ecological benefit resulting from the reclamation of sandy dump materials and substrates seems to be besides the improvement of the chemical and mechanical soil properties (texture, pH, sorption, content of K, Mg, Ca) mainly soil hydrophysical properties – water capacity and protection against water erosion. The sites reclaimed with respect to the mentioned requirements also enable trouble-free forestation by wider number of types of woods and shrubs domestic origin.

Keywords: spoil bank, sorbent, bentonite, physical and sorption properties, improvement properties of bentonite, ecological utilisation of bentonite

V týdnu 11. - 15. dubna 2011 v Koutech nad Desnou, Jeseníky se budou v hotelu Dlouhé stráně konat následující tři akce:

11. - 13. 4. 2011

JUBILEJNÍ 20. chemicko-technologická konference s mezinárodní účastí

APROCHEM 2011

- technologie
- ropa
- petrochemie
- polymery
- bezpečnost
- prostředí



PCHE, Na Dračkách 13, 162 00, Praha 6
tel.: 220 518 698, 607 671 866

pche@csvts.cz

www.aprochem.cz

13. - 15. 4. 2011

6. ročník symposia Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství

ODPADOVÉ FÓRUM 2011

- předcházení vzniku odpadů
- systémové otázky odpadového hospodářství
- odpadní plyny a čištění spalin
- stavební a minerální odpady
- kapalně odpady a průmyslové odpadní vody
- sanace ekologických zátěží
- materiálové využití odpadů
- energetické využití odpadů
- biodegradabilní odpady
- nebezpečné odpady

CEMC

symposium@cemc.cz • www.odpadoveforum.cz

13. - 15. 4. 2011

2. ročník odborné konference Výsledky výzkumu, vývoje a inovací pro obnovitelné zdroje energie



- věda, výzkum a inovace
- reflexe na aktuální témata
- komunální energetika
- aktuální legislativa

CEMC, Jevanská 12, 100 31, Praha 10
Tel.: 274 784 417

info@oze2011.cz

www.oze2011.cz

Na všech třech akcích bude možnost doprovodné technické výstavy, firemních prezentací na CD ROM a v tištěných materiálech, případně prezentace logo v prostorách akce. Účastník s plnou registrací na jedné z konferencí se může podle zájmu zúčastnit ostatních akcí volně. Sledujte informace na webu. Informujte své spolupracovníky a kolegy. Zveme Vás k účasti a těšíme se na opětné setkání.

APROCHEM • WASTE FORUM • OZE CONFERENCES

BRIEF INFORMATION

The tradition of annually held conferences APROCHEM - Chemical Process Progress, Environment and Safety was created 1991. Odpadové Fórum - Waste Forum joined 2006 and OZE Conference - Renewable Energy Sources in 2010. The three conferences are traditionally held mutually within one April week - the coming one 11. - 15. 4. 2011. Venue Kouty nad Desnou, Moravian Mountains Jeseníky, Hotel Dlouhé Stráně. Foreign participants are invited and welcomed. Paper presentation in Czech, Slovak or English.

Paper Applications are requested before 15. 1. 2011. Paper Full Texts before 15. 3. 2011. 2nd Circular - Invitation for Participation, Registration and Program will be available in February on web. Applications for participation will be expected before 25. 3. 2011. Paper full texts will be edited on CD ROM. Printed if ordered in advance. Exhibition booths and advertizing opportunities on request available. Registration in one of the conferences authorize the Participant to join other events free. Usual attendance of events 210 - 150 - 60 participants and 120 - 60 - 30 papers. Standard Registration Fee 160 EUR. Other information and contacts see above. We are looking forward to welcome you in Jeseníky.