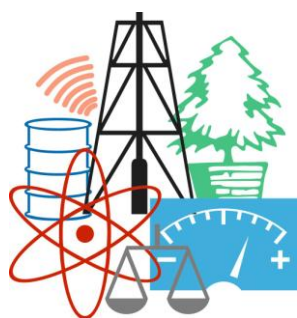


WASTE FORUM



RECENZOVANÝ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE
PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ

ROČNÍK 2014

číslo 1
strana 1 – 44

Patron čísla

**Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Ústav chemie ochrany prostředí**

© České ekologické manažerské centrum 2014

OBSAH

Úvodní slovo šéfredaktora	3
Pro autory	4
Utilization of municipal wastes in fuel production	5
Využitie komunálneho odpadu na výrobu paliva <i>Eduard BUZETZKI, Katarína SIDOROVÁ, Jarmila AUGUSTÍNOVÁ, Božena VASILKOVÁ, Zuzana CVENGROŠOVÁ, Jozef MIKULEC, Ján CVENGROŠ</i>	
Použití biosurfaktantu pro sanační promývání zemin kontaminovaných pesticidy	15
Use of biosurfactant for washing of soils contaminated by pesticides <i>Marek ŠÍR, Zuzana HONZAJKOVÁ, Lucie KOCHÁNKOVÁ, Kristina TURNVALDOVÁ, Juraj GRÍGEL, Jiří MIKEŠ, Miroslav MINAŘÍK</i>	
Testování elektrodových materiálů a katalyzátorů pro elektro-Fentonovu oxidaci	20
Testing of electrode materials and catalysts for electro-Fenton's oxidation <i>Lukáš BALCAR, Libor DUŠEK, Jaromíra CHÝLKOVÁ</i>	
Bioremediačný potenciál odstraňovania anorganických polutantov použitím <i>Aspergillus niger</i>	25
Bioremedial potential of inorganic pollutants removal using <i>Aspergillus niger</i> <i>Katarína PETKOVÁ, Ľubomír JURKOVIČ, Alexandra ŠIMONOVÍČOVÁ, Marianna MOLNÁROVÁ, Zuzana SLEBODNÍKOVÁ</i>	
Vývoj nového biosensoru k rychlému monitorování a mapování kontaminace v životním prostředí	30
Development of novel biosensor for rapid monitoring and mapping of environmental contamination <i>Šárka BIDMANOVÁ, Tomáš RATAJ, Jiří DAMBORSKÝ, Martin TRTÍLEK, Zbyněk PROKOP</i>	
Eliminácia SO_4^{2-} z banskej vody s použitím iónomeničov na báze syntetických živíc	36
SO_4^{2-} elimation from mine water by ion exchange resin technique <i>Tomáš KLIMKO, Silvie HEVIÁNKOVÁ, Miroslav KYNCL, Eva LACKOVÁ</i>	
Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VII, Praha 15. – 16. 10. 2014	43
EPS, s. r. o., laboratoř ANAEROBIC	43
Týden výzkumu a inovací pro praxi 2014 (23. – 25. 4. 2014, Hustopeče)	44

WASTE FORUM – recenzovaný časopis pro výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství

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

Časopis je na Seznamu neimpaktovaných recenzovaných periodik vydávaných v ČR.

Ročník 2014, číslo 1

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

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

Šéfredaktor: Ing. Ondřej Procházka, CSc., tel.: +420/274 784 448, 723 950 237, e-mail: prochazka@cemc.cz

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

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 1. 2014. Vychází: 14. 3. 2014



Úvodní slovo šéfredaktora

Rada pro vědu, výzkum a inovace začátkem letošního února zveřejnila nový Seznam neimpaktovaných recenzovaných periodik vydávaných v ČR a WASTE FORUM na něm figuruje, což jsem očekával.

Jenže co je to platné, když v nových pravidlech hodnocení projektů je za publikace v těchto časopisech nula bodů. Výjimkou je několik málo oborů, ale oblast, kterou se zabývá WASTE FORUM, mezi ně nepatří.

Již se to projevilo na zájmu o publikování v tomto časopisu. K datu uzávěrky tohoto čísla přišly do redakce pouze tři příspěvky a z toho pouze jeden (!) úspěšně prošel recenzním

řízením.

Vůbec nevím, jak bych to řešil, jestli bych vydal číslo s jedním příspěvkem a nebo číslo nevydal a přesunul onen článek do dalšího čísla a doufal, že to se naplní.

Naštěstí jsem toto dilemma nemusel řešit, protože se naskytla možnost do čísla zařadit pět článků z VI. ročníku konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VI, kterou pořádá společnost Vodní zdroje Ekomonitor, s. r. o. pod odbornou patronací Ústavu chemie ochrany prostředí VŠCHT v Praze a Ústavu nanomateriálů, pokročilých technologií a inovací Technické univerzity v Liberci. Z přednesených příspěvků odborní garanti v čele s doc. Dr. Martinem Kubalem, DrSc. vybrali zmíněných pět kvalitních příspěvků, které autoři ještě upravili podle připomínek garantů a poskytli k uveřejnění v tomto čísle. Tím bylo toto číslo „zachráněno“.

Jenže co za těchto okolností dál? Uzávěrka pro další číslo 8. dubna v každém případě platí a budeme čekat, zda minimální zájem o publikování ve WF bude pokračovat. Potom bychom se museli zamyslet nad tím, zda nezměnit periodicitu vydávání na půlroční či nezrušit časopis úplně.

To nechci řešit sám, svolám redakční radu, abychom si řekli, co dál. Nejlepší by bylo společně se pokusit posunout WF na vyšší úroveň. Více článků, aby bylo z čeho vybírat, širší zázemí kvalitních recenzentů, důslednější redakční práci, všechny (?) články v kvalitní angličtině, povýšení grafické úrovně internetových stránek atd.

To se ale neobejde bez dodatečných finančních prostředků. Už nyní je pro některé autory publikační poplatek bariérou a raději vynechají Poděkování, aby jej nemuseli platit. Přes zvýšení publikačního poplatku tedy cesta nevede. Navíc s příspěvkem je stejná práce bez ohledu, jestli Poděkování obsahují, či nikoli. Stejně tak svůj díl práce spolknou i příspěvky, které publikační poplatek nezaplatí, protože jsou na základě vyjádření recenzentů odmítnuty.

Jedinou cestou, jak časopis pozvednout, je spoluúčast (finanční i jiná) zainteresovaných institucí. Jedna by tu již byla, a to Ústav chemie ochrany prostředí VŠCHT v Praze, ale nechce být v tom sám, což musí každý pochopit.

Takže naším nejbližším úkolem je zrekonstruovat redakční radu WF a doplnit ji o další členy, kteří nejen že jsou uznávanými kapacitami ve svém oboru, ale jsou schopni a ochotni pro časopis něco dělat.

Ondřej Procházka

Pro autory

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

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

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

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

Uzávěrka dalšího čísla časopisu WASTE FORUM je 8. dubna 2014, další pak 8. července 2014.

Utilization of municipal wastes in fuel production

**Eduard BUZETZKI¹⁾, Katarína SIDOROVÁ¹⁾, Jarmila AUGUSTÍNOVÁ¹⁾,
Božena VASILKOVÁ¹⁾, Zuzana CVENGROŠOVÁ¹⁾, Jozef MIKULEC²⁾,
Ján CVENGROŠ¹⁾**

¹⁾ Faculty of Chemical and Food Technology, STU, Radlinského 9,
812 37 Bratislava, Slovakia, e-mail: jan.cvengros@stuba.sk

²⁾ VÚRUP, a. s., Bratislava, Slovakia

Abstract

Municipal waste is normally incinerated for energy purposes or is landfilled. In this article, the results obtained from catalytic cracking of a municipal waste sample are presented with the aim to obtain liquid fuels. The yield of such fuels is determined mainly by plastics content in the waste. In our experiments this yield was between 32 to 49 % wt. relative to the input waste cracked at temperatures of 390 – 550 °C. It can be concluded from the results that the addition of 5 wt. % of natural zeolite catalyst gives rise the portion of liquid fraction. With an increasing amount of the catalyst, the shares of gaseous products rise too. The liquid fraction from cracking procedure after removal of light portion up to 150 °C gave the fraction 150 – 330 °C as an experimental fuel. The experimental fuel obtained was tested on a co-generation unit alongside with fossil diesel fuel used as a standard. In the case of experimental fuel, differences in NO_x and CO emissions and in exhaust gas temperatures are caused by the presence of oxygenates and by varying shares of the components, as a result of which higher combustion temperatures are required. Both fuels have comparable specific consumptions and also power and emission characteristics are very similar.

Keywords: alternative diesel fuel, catalytic cracking, biomass, municipal waste, plastics.

1. Introduction

With the population's increasing standard of living the amount of waste both in the consumer and manufacturing sector grows, too. Wastes threaten water, soil and air qualities as well as human health. Framework Directive 2008/98/CE alters the attitude towards wastes – waste is a secondary raw material, saving primary resources, which can be an important source of energy. A strategic objective for the period until the year of 2020 has been set in respect of municipal waste: to increase the preparation for re-use and recycling of household waste, such as paper, metal, plastics and glass, to at least 50 % by weight (Directive [2008/98/EC](#) on waste).

Mass-produced plastics (PE – polyethylene, PP – polypropylene, PS – polystyrene, PVC – polyvinyl chloride) are the main sources of plastics in municipal waste. Plastics are one of the worst recyclable materials, putting a considerable strain on the environment since they are available on the market in so many forms. Current methods of handling such waste are unsatisfactory even when considered from the perspective of developed countries. It is largely economic aspects that are to blame for the current situation. Even though waste plastics are a raw material source, due to their scattered occurrence and non-homogeneous composition, frequently involving mixtures of inorganic substances, their tertiary recycling to original or analogous hydrocarbon products is complicated as regards cost. Logistically demanding and costly collection of wastes, especially plastics, and their subsequent treatment, such as separation and cleaning prior to the recycling procedure itself, increases total cost so that final recycling products are more expensive than equivalent products manufactured straight from crude oil. Current recycling technologies derived from oil refining processes and adjusted to processing of wastes into intermediate and finished products of value are also characterized by their high investment demands.

The annual consumption of plastics in Europe amounts to 50 million tons, of which around 60 % remain incorporated in products on a long-term basis. The rest is waste. The world's consumption of plastics achieves a level of 250 million tons per year. According to Eurostat data, 40 % of municipal waste has been processed in total within the E27 countries, of which 37 % was handled by means of landfilling, 23 % by incineration, 25 % by recycling and 15 % by composting.

Based on their origin, the wastes tend to be divided e.g. into municipal waste, industrial waste, waste from mining, forestry and agriculture, waste from energy production, sewage sludge from municipal and industrial wastewater treatment plants and radioactive waste. Since municipal waste is a blend of various materials with varying composition, its processing is more complicated than, for instance, that of industrial and agricultural waste, or waste from mining.

Protection of human health and friendly approach to the environment are the basic assumptions in the reuse and disposal of wastes. The primary objective was to remove the wastes hygienically, but the wastes began soon to be used as a material and energy source. This is a key trend in the modern waste management together with the waste prevention and the reduction of landfill amounts. Although recycling is preferred, i.e. material utilization of waste, this hierarchy may be changed based on life cycle assessment in favor of energy production – waste-to-energy access (WtE).

WtE access is advantageous for several reasons as waste is an excellent replacement for non-renewable fossil resources with calorific value comparable to that of brown coal; so it saves these resources. It reduces waste ten times in volume and by 60 to 70 % in weight and is environmentally neutral in relation to carbon dioxide resulting from oxidation of organic carbon. Compared to the landfill, emissions of greenhouse gases are lower - WtE produces only CO₂, while the landfill generates CO₂ and methane in a ratio of about 1:1. CH₄ is a greenhouse gas about 25 times more effective than CO₂.

Landfill is the simplest and cheapest way of waste management. In the case of municipal waste, the change of management from waste landfill disposal to energetic waste utilization should be connected with a waste composition study. Burnley showed that the composition of municipal waste was dependent not only on age and municipal size, but also on socio-economical factors¹. Pyrolysis of waste plastics is theoretically and technically well managed². Pyrolysis of municipal waste plastics leads to the formation of a mixture of olefins and paraffins which can be used as fuel. In the thermal cracking of plastics, a mixture of hydrocarbons C1 – C30 with a predominance of 1-olefins and *n*-alkanes is produced. If catalysts from fluid catalytic cracking process were used, more aromatics and naphthenes were produced in the C6 – C8 fraction³. The composition of the final pyrolysis product depends on the types of plastics present. The usual components of municipal waste in the category of waste plastics are mainly polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), polyvinyl chloride (PVC), polyethylene terephthalate (PET), polyamide (PA) and polyurethane (PU). PS and PET lead to the formation of aromatics. Unsuitable plastic is PET, where solid sediments are formed (terephthalic acid and phthalic acid), and in particular PVC, where about half the mass of plastics is chlorine. In the pyrolysis of PS and PA, the content of sulfur and nitrogen in the product increases⁴. Cracking plastics from municipal wastes in the presence of zeolites at 360 °C produced a yield of C1 – C9 hydrocarbons of about 90 % while the remaining 10 % were hydrocarbons with longer chains and the cracking residue⁵. Onwundili *et al.*⁶ showed that pyrolysis can be used effectively to degrade low density polyethylene and polystyrene to produce high grade fuel-like oils for energy production and new industrial raw materials. Velge *et al.*⁷ studied the thermal conversion of municipal solid waste applying a thermogravimetric method. Slow pyrolysis was performed at temperatures of up to 550 °C at the heating rate of 4 °C/min; the yield of liquid fraction was up to 90 % using the mass sample of 250 mg. Municipal waste plastics normally remain a part of municipal solid wastes as they are discarded and collected as household wastes. In order to recycle municipal waste plastics, separation of waste plastics from other household wastes is required. Although municipal solid waste separation technologies have been studied intensively, it is still not possible to completely separate municipal waste mechanically and to obtain marketable fractions. Proper separation of these waste plastics is a big challenge⁸. Several authors have studied the influences of operating parameters⁹⁻¹⁴ and type of equipment¹⁵⁻¹⁸ on pyrolysis.

The literature overview shows that the waste cracking is focused only on the plastics recovered from municipal wastes¹⁹. The cracking of the municipal wastes as a complex is not covered by this technology. The pyrolysis of an unsorted municipal solid waste fraction obtained from the waste plant was studied only by Buah *et al.*²⁰. In addition to plastics, municipal wastes also include paper, wood, textiles, food residues, glass, metals and other components.

The aim of the work submitted is to assess the possibility of catalytic cracking of municipal waste as a whole in the preparation of liquid products, usable as fuel or as its components in cogeneration units or in road transport.

2. Experimental

Materials

Municipal solid waste (MSW) for testing of catalytic cracking, involving plastics, paper, wood, textiles, metals, glass, biological wastes and water (moisture of material), was collected in the city Győr, Hungary as a non-separated collection. Main components of the MSW tested were plastics, paper and biological wastes. Approximate representation of the components after removal of glass and metals was as follows: 55 % plastics, paper 15 %, other 30%. In the group of plastics, the main components were PE and PP. Wastes were adjusted to the size of about 5 mm. Crushed MSW was dried at 110 °C after coarse foreign matter had been eliminated. The mass of the charge for each test was about 50 kg.

As a catalyst, natural non-activated zeolite clinoptilolite (Zeocem, a.s. Bystré, Slovak Republic) with particle size of 1 – 3 mm was used. Some of the parameters of the catalyst used were as follows: specific surface area $S(BET) = 26.0 \text{ m}^2/\text{g}$, micropore volume $V(\text{micro}) = 0.004 \text{ cm}^3/\text{g}$, specific area $S(t)=18.9 \text{ m}^2/\text{g}$, total pore volume $V(a) = 0.105 \text{ cm}^3/\text{g}$, and acidity = $0.45 \text{ mmol NH}_3/\text{g}$.

Some parameters of the fossil diesel fuel used as a standard fuel: density (15 °C) $832.6 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, viscosity (40 °C) $2.38 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, cetane index 50.7, cetane number 50.6, water content $26.2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, flash point 70 °C.

Methods and equipment

Cracking of municipal wastes was performed in a three-stage stainless steel reactor with screw mixers of 300 mm in diameter. The throughput capacity of the reactor was 200 – 350 kg of MSW per hour. During the experiments in a continuous reactor, semi-continuous mode was sustained. The reactor was heated directly with the flame of natural gas. The temperature was measured at each stage by a thermocouple, showing an increasing trend from stage to stage. The resulting volatile products were introduced into two air condensers with different coolant temperatures, connected in series. The

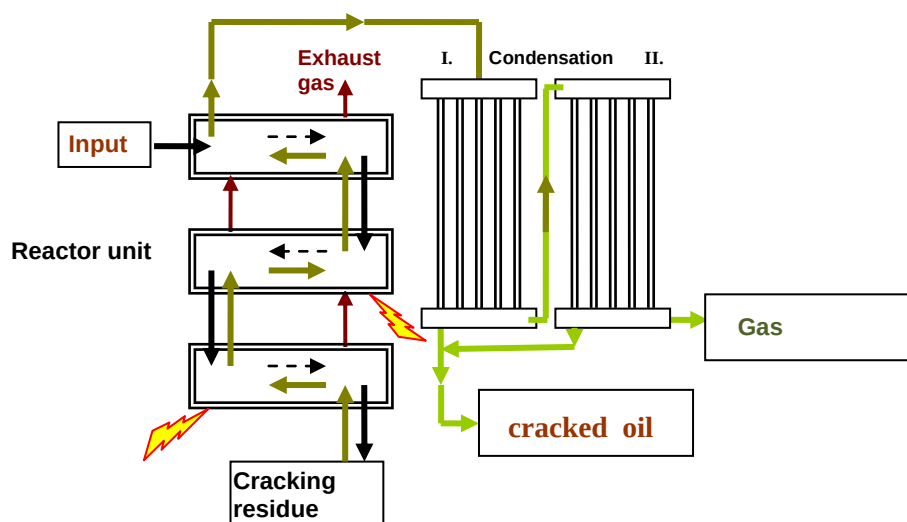


Figure1: Scheme of technological plant for processing of municipal wastes by catalytic cracking

condensers were designed to condense all condensable products. Volatile and gas products which were not condensed, were kept in a storage tank and then burned in a gas engine. The scheme of the technological line for cracking operation at Győr, Hungary is shown in Figure 1.

In the experiments, the weighed MSW adjusted to 5 mm in size and powdered zeolite catalyst was mixed. The mixture thus prepared was fed into the reactor tank, then the device was closed and the heating to the desired temperature was started. The cracking took place in the temperature range from 390 to 550 °C. Volatile products condensed in a pair of condensers and liquid condensate was drained into a common container. Gaseous products were captured in a storage tank and subsequently burned

in a gas engine. Mass balance was established by weighing the liquid condensate and the cracking residue and subtracting the catalyst weight. The cracking residue was a compact substance similar to brown coal. Additionally, gaseous products and losses were calculated in the balance. Liquid condensate, representing 32 to 49 % wt. of input material, was usually a dark brown liquid with a strong odor. The treatment of the liquid condensate consisted of two distillation steps and was performed in the laboratory. The first distillation was carried out as a simple distillation at atmospheric pressure until the temperature of 150 °C was reached. The condensate underwent a spontaneous separation into two liquid phases after a short time, thus forming the aqueous and the upper non-polar phase - the fraction of up to 150 °C. The residue from the first distillation step was subject to vacuum distillation at a pressure of 20 kPa and a temperature of up to 250 °C. For engine tests, the fuel was prepared analogically in a batch boiler with appropriate capacity.

The distillate from vacuum distillation containing components with boiling points between 150 °C to 330 °C (calculated as atmospheric pressure boiling points), was designated as a 150 – 330 °C fraction (experimental fuel). The distillation residue was a dark viscous liquid like bitumen.

Figure 2 shows a diagram of liquid condensate cracking and treatment. The fraction of up to 150 °C is usually a clear liquid, pale yellow in color, with a strong odor. The 150 – 330 °C fraction is again a clear, orange liquid with a characteristic odor. The 150 – 330 °C fraction had a high melting point of over 40 °C due to the high content of higher molecular weight paraffins. Individual fractions obtained by simple

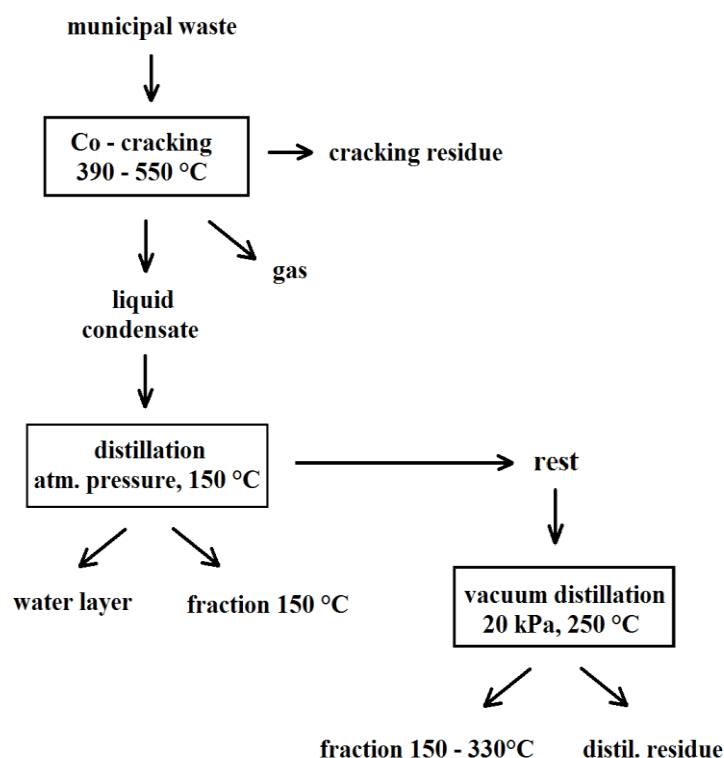


Figure 2: Diagram of cracking and treatment of liquid condensate obtained from cracking of municipal wastes

distillation of the liquid condensate were evaluated by gas chromatography and their acid value (AV), density, viscosity and mass balance were determined.

For analytical evaluation of liquid samples, the GL chromatography device Chrompack CP 9000 with a glass column packed with 10 % SE 30 on Chromatone NAW-DMCS 1.8 m x 3 mm, fitted with FID, was used. To determine other parameters (AV, density, viscosity), the standardized procedures were performed.

In engine tests, the 4-cylinder direct injection engine Yanmar 4TNV88, Japan, was used. The engine's nominal electric output was 18 kVA, heat output 23 kW. Heat output was captured from the engine's cooling circuit and from combustion gases in the form of hot water and from the air outlet vent on the hood in the form of heated air. Cylinder capacity was 2.2 L, fuel consumption 4.35 l/h. The engine was cooled by a secondary water circuit; temperature of input water was set to be constant.

3. Results and discussion

In our experiments, catalytic cracking of municipal wastes from Gyor, Hungary, allowed us to obtain a liquid condensate with a yield of around 35 to 50 wt. % of input feedstock, as well as organic distillate fractions, aqueous fraction and the distillation residue. The composition of the products corresponds to that of the feedstock. The main feedstock component was waste polyolefins – polyethylene and polypropylene.

The portion of the liquid condensate depends particularly on the share of plastics in the municipal waste. As the catalyst portion increases, so does the liquid condensate yield but on the other hand the share of gaseous phase grows too. The portion of the cracking residue falls. The highest liquid condensate yield of 49.3 % by weight was obtained with the catalyst content of 5 % wt. Any further increases of the catalyst portion would be unproductive and impractical. A graphic presentation of yields obtained in the process can be found in Figure 3. Outputs from liquid condensate treatment constituted two organic distillate fractions, aqueous layer and distillation residue.

Table 1: Mass balance of treatment liquid condensate obtained from cracking and its properties

	Amount of catalyst, wt. %		
	0	2.5	5.0
Fraction 150 °C			
yield, wt. %	8.8	13.9	18.7
density, kg/m ³ , 15 °C	831	823	831
viscosity, mm ² /s, 40 °C	0.88	0.90	0.82
AV, mg KOH/g	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Fraction 150-330 °C			
yield, wt. %	12.3	10.5	21.2
density, kg/m ³ , 15 °C	903	897	914
viscosity, mm ² /s, 40 °C	1.72	1.40	2.18
AV, mg KOH/g	11.0	13.6	12.3
Distillation residue			
yield, wt. %	7.4	6.3	5.1
Water layer			
yield, wt. %	3.8	5.6	4.3
AV, mg KOH/g	3.3	9.3	8.9

Table 1 contains the material balance of the liquid condensate obtained in the cracking in the presence of a catalyst and without a catalyst. Shares of individual fractions are calculated relative to input material. The first distillate spontaneously separated into the aqueous layer, consisting of water and short-chain fatty acids C₁ and C₂, and the organic layer – 150 °C fraction or more precisely fraction up to 150 °C. The acid value of the aqueous layer was about 9 mg KOH/g. The smallest share of the aqueous layer, also with the lowest acidity, was obtained in cracking without a catalyst. The highest

share of the 150 °C fraction was obtained by cracking in the presence of 5 wt. % catalyst. A low acid value was established in the fraction of up to 150 °C – probably part of short-chain acids in the air cooler was unable to condense at operating temperature. The densities of 150 °C fractions in all three measurements corresponded to densities typical of fossil diesel fuels, while their viscosities in comparison with the viscosity of fossil diesel were significantly lower. The highest yield of 150 – 330 °C fractions (experimental fuel) was also obtained by cracking in the presence of 5 wt. % of catalyst.

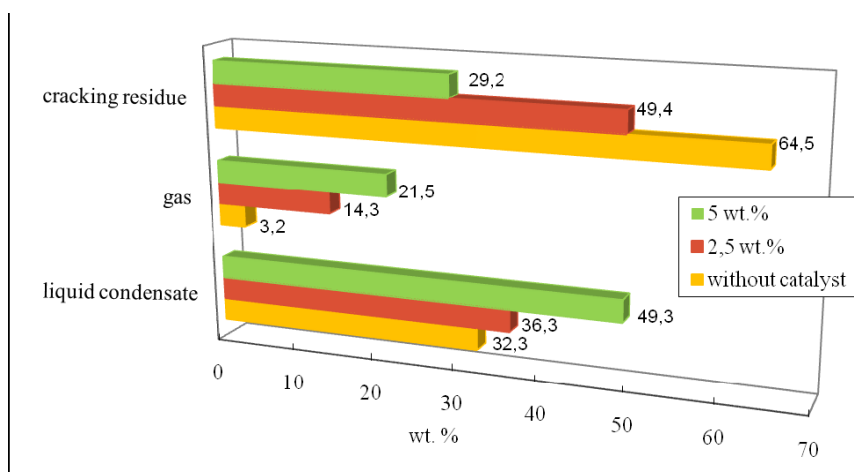


Figure 3: Yield of liquid condensate, gaseous phase and cracking residue obtained from municipal waste in the presence of catalyst

The acid value of 150 – 330 °C fractions was higher than that of 150 °C fractions. On the other hand, the densities of these fractions in all measurements were significantly higher when compared with fossil diesel. However, the viscosities of the above-mentioned fractions were lower than the viscosity of fossil diesel. The share of the distillation residue declined as the proportion of the catalyst increased.

Figure 4 shows GL chromatograms of 150 °C fraction and 150 – 330 °C fraction obtained in experiments conducted with 2.5 wt. % of catalyst. Figure 5 shows the GL chromatogram of 150 – 330 °C fraction from experiments carried out with 2.5 wt. % of catalyst, together with the chromatogram of a standard mixture of C7 – C18 *n*-alkanes. The Figure enables a convenient and instructive identification of peaks in the cracking condensate. Figure 4 shows that the 150 °C fraction is composed of relatively short hydrocarbon chains with carbon number of 6, corresponding to the gasoline fraction, although its density is substantially higher. The 150 – 330 °C fraction contains mainly hydrocarbon chains in the range of C7 – C22 with the maximum concentration of C7. Analogous chromatograms can be demonstrated for measurements of distillate fractions obtained with 5 wt. % of catalyst and without a catalyst. All chromatograms show that the amount of the catalyst has only little effect on the component share and that the same components were present in all cases. Increased densities and viscosities of 150 – 330 °C fractions compared to 150 °C fractions result from the presence of hydrocarbons with longer chains. Figure 6 presents a chromatogram for 150 – 330 °C fraction obtained with 5 wt. % of catalyst, compared to GLC of fossil diesel. The comparison of both chromatograms implies that the cracking product is a different material from fossil diesel. Distillation treatment of the condensate should be carried out in two steps, first step at atmospheric pressure, because of the presence of volatile components, and the second step under reduced pressure, which is required in order to reduce the working temperature.

Designation of the distillation cut from the second-step distillation as a fraction 150 to 330 °C does not correspond to reality completely. Measuring of the film temperature in the evaporator is not quite possible, and therefore the indication of the evaporator temperature is commonly used in practice, which is higher than the temperature of the film.

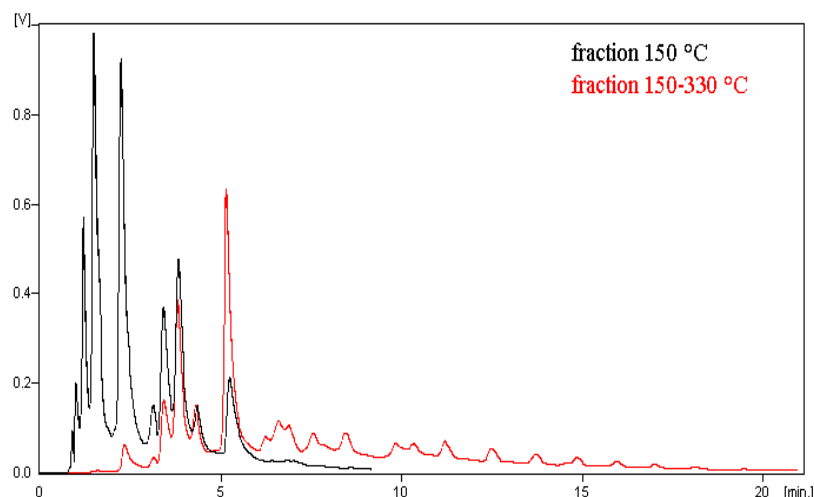


Figure 4: GLC of 150 °C fraction and 150 – 330 °C fraction obtained by cracking of municipal wastes in the presence of 2.5 wt. % catalyst

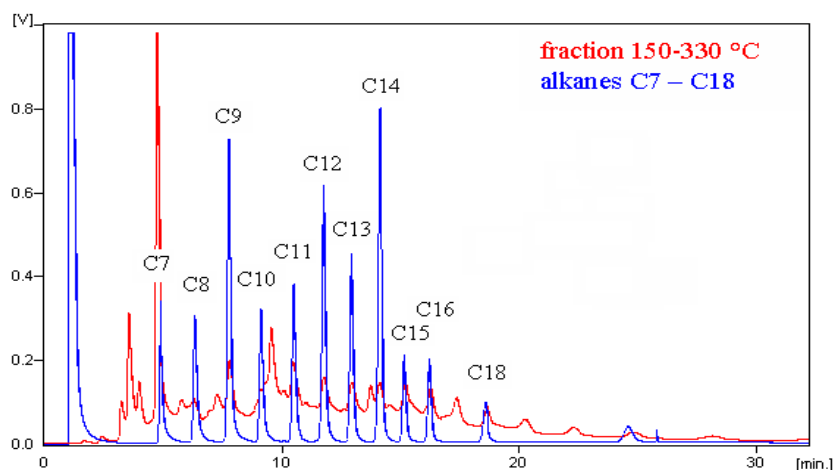


Figure 5: GLC of 150 – 330 °C fraction from experiment conducted with 2.5 wt. % catalyst and GLC of n-alkane standard

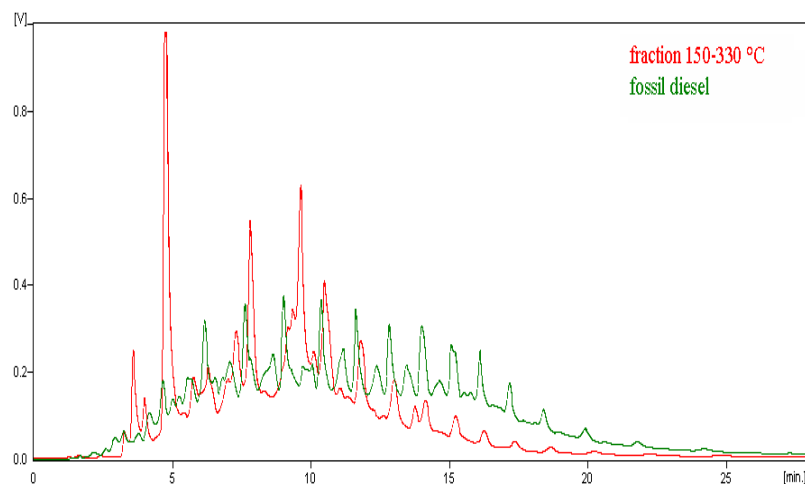


Figure 6: GLC of 150 – 330 °C fraction obtained by cracking in the presence of 5 wt. % catalyst in comparison to fossil diesel

The by-products from cracking – cracking residue and gaseous phase – can serve as energy sources.

Experimental fuel (fraction 150 – 330 °C) was prepared for the test on a cogeneration engine. Some parameters of the experimental fuel were as follows: density (20 °C) = 844 kg.m⁻³, viscosity (40 °C) = 1.29 mm²s⁻¹, acid value (AV) = 4 mg KOH/g.

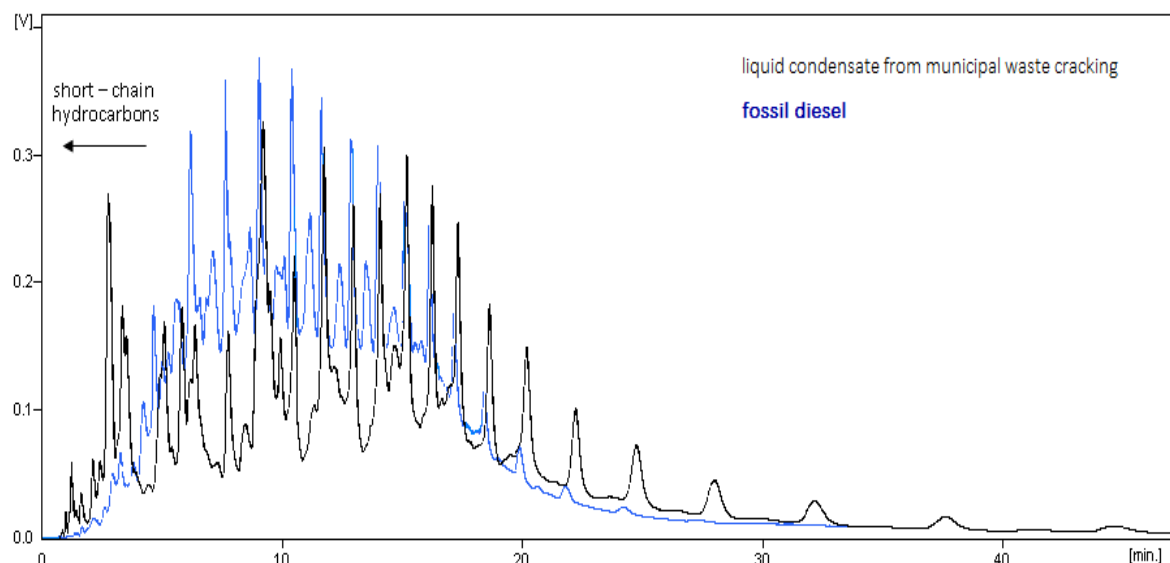


Figure 7: Chromatograms of fossil diesel and experimental fuel from the cracking after distillation treatment

A chromatogram of the experimental fuel is shown in Figure 7, along with a chromatogram of fossil diesel fuel for the sake of comparison. Both chromatograms are relatively similar. Both materials contain components with the same or close boiling points, even though these may not be identical chemical substances. However, the share of the components is not similar in the materials compared; experimental fuel contains a higher proportion of volatile components, as well as a higher portion of less volatile ones. An appropriate distillation treatment helps to remedy the situation. That requires a distillation procedure in which the light fraction is eliminated usually up to the temperature of 195 °C, thereby ensuring the flash point of the key fraction above 56 °C. After this step the distillation continues leaving in the distillation residue components with normal boiling point above 380 °C. This distillation residue is then returned to the cracking reactor.

Experimental cogeneration fuel was tested on a cogeneration unit at TTS Martin, Slovak Republic. A comparative study – fossil diesel vs. experimental fuel from waste cracking was conducted. For engine tests, the 4-cylinder direct injection engine Yanmar 4TNV88 was used. In the tests, mechanical power of the engine was transformed by an electric generator into electric current. An external electric resistor was added to the electric circuit. For both tests – fossil diesel and experimental fuel – all conditions and settings were identical.

Fuel consumption was determined as the difference in weight before and after test, as established by weighing on an electronic balance. Measurements of emissions (CO, NO_x) were carried out using the Testotherm apparatus, type testo340. The average temperature of exhaust gases measured by a contactless digital thermometer on the exhaust manifold of the engine cylinder head was recorded. The temperature of the engine's cooling manifold, denoted as "WT", was measured. Electric power was quantified directly by the generator. The results obtained in the comparative study of the fuels tested are compiled in Table 2.

Specific consumptions of both fuels tested are close (fossil diesel: 258.3 g/kWh, experimental fuel: 266.9 g/kWh). Experimental fuel provides electric power that is higher by 0.2 kW (fossil diesel: 14.1 kW, experimental fuel: 14.3 kW). Fossil diesel has lower emissions of NO_x (fossil diesel: 529 ppm, experimental fuel: 704.8 ppm) and CO (diesel: 517 ppm, experimental fuel: 523 ppm). Fossil diesel has lower temperatures measured on the exhaust manifold (diesel: 328 °C, EF: 367 °C). Temperature of cooling water is also slightly different (diesel: 72 °C, EF: 76 °C).

Table 2: Results from the comparative study of tested fuels

Consumption, g/kWh		NOx, ppm		CO, ppm		Exhaust gases temperature, °C		WT, °C		El. power, kW	
DF	EF	DF	EF	DF	EF	DF	EF	DF	EF	DF	EF
258.3	266.9	529	704.8	517	523	328	367	72	76	14.1	14.3

DF – fossil diesel fuel; EF – experimental fuel, WT – temperature of engine cooling manifold

The results presented above imply that both fuels tested (fossil diesel and experimental fuel from municipal waste cracking) should be considered as being equal. Differences in NOx and CO emissions and in exhaust gas temperatures are caused by the presence of oxygenates and heavier ends in experimental fuel, which is why higher combustion temperatures are required. These differences have no effect on engines or environment. Both fuels have comparable specific consumptions and cooling water temperatures. The experimental fuel shows better values in electric power.

4. Conclusion

The results obtained show that municipal wastes free from coarse foreign matter can be successfully processed by cracking, yielding environmentally friendly products of value. Gaseous and liquid components obtained in relatively high yields can be used as energy sources with, or without any necessary upgrades. Solid residue from cracking can serve as a fuel with high content of ash. Cracking of municipal wastes run in a three-stage reactor with screw mixers at temperatures from 390 to 550 °C produced a liquid condensate with a share ranging from 32 to 49 wt. % of the starting material. The proportion of liquid products from the cracking procedure depends mainly on the content of plastics in municipal waste. Experimental fuel contains components having similar or identical boiling points as fossil diesel. However, their abundance in both fuels compared is not similar. The experimental fuel had an increased share of both light components C4 to C7, typical of gasoline, and of those heavier components not contained in fossil fuel. This causes a reduced viscosity of the experimental fuel, simultaneously increasing its density. An appropriate distillation treatment is possible to eliminate these discrepancies. Engine tests conducted with experimental fuel provided satisfactory results; power and emission characteristics of experimental and fossil fuels are very similar.

Acknowledgment

This program was supported by the Slovak Research and Development Agency under the contract No. APVV-0415-11 and by the project REACT (Programme AT-SK, European Union. European Regional Development Fund)

References

1. Burnley S. J.: *Wastes Management* 27, 1274, (2007).
2. Scheirs J., Kaminski W. (Eds): *Feedstock recycling and pyrolysis of wastes plastics*. J. Wiley&Sons, Chichester, UK, 2006.
3. Buekens G., Huang H.: *Resources, Conservation and Recycling* 23, 163 (1998).
4. Miskolczi N., Bartha L., Deák G., Jóver B.: *Polym. Deg. Stab.* 86, 357 (2004).
5. Lin Y. H., Sharratt P.N.: *J. Chin. Inst. Environ. Eng.* 10, 271 (2000).
6. Onwudili J. A., Insura N., Williams P. T.: *J. Anal. Appl. Pyrol.* 86, 293 (2009).
7. Velghe I., Carleer R., Yperman J., Schreurs S.: *J. Anal. Appl. Pyrol.* 92, 2783 (2011).
8. Sarker M., Rashid M. M., Rahman M. S., Molla M.: *Energy Pow. Eng.* 4,165 (2012).

9. Bjorklunda A., Melaina M., Keoleian G.: Int. J. Hydrogen Energy 26, 1209 (2001).
10. He M. Y., Xiao B., Hu Z. Q., Guo X. J., Luo S. Y.: Int. J. Hydrogen Energy 3, 1342 (2009).
11. He M. Y., Xiao B., Hu Z. Q., Guo X. J., Luo S. Y., et al.: Int. J. Hydrogen Energy 34,195 (2009).
12. Kwak T. H., Lee S. , Maken S., Shin H. C., Park J. W., Yoo Y. D.: Energy Fuels 19, 2268 (2005).
13. Luo S., Xiao B., Hu Z., Liu S.: Int. J. Hydrogen Energy 35, 93 (2010).
14. Wu H., Chang C. Y., Tseng C. H., Lin J. P.: J. Anal. Appl. Pyrol. 67, 41 (2003).
15. Demiral I., Sensoz S.: Technol. 99, 8002 (2008).
16. Guo X. J., Xiao B., Zhang X. L., Luo S. Y., He M. Y.: Bioresour. Technol. 100,1003 (2009).
17. Mountouris A., Voutsas E., Tassios D.: Energy Convers. Manage. 47, 1723 (2006).
18. Sricharoenchaikul V., Hicks A. L. , Frederick W. J.: Bioresour. Technol. 77, 131 (2001).
19. Kaminsky W., Kim J. S.: J. Anal. Appl. Pyrol. 51,127 (1999).
20. Buah W. K., Cunliffe A. M., Williams P. T.: Process Saf. Environ. Prot. 85, 450 (2007).

Využitie komunálneho odpadu na výrobu paliva

Eduard BUZETZKI¹⁾, Katarína SIDOROVÁ¹⁾, Jarmila AUGUSTÍNOVÁ¹⁾, Božena VASILKOVÁ¹⁾, Zuzana CVENGROŠOVÁ¹⁾, Jozef MIKULEC²⁾, Ján CVENGROŠ¹⁾

¹⁾ Fakulta chemické a potravinárske technológie, STU Bratislava, Radlinského 9,
812 37 Bratislava, , e-mail: jan.cvengros@stuba.sk

²⁾ VÚRUP, a. s., Bratislava

Súhrn

Komunálny odpad sa obvykle spaľuje pre energetické účely alebo sa ukladá na skládkach. V tomto článku sú prezentované výsledky získané pri katalytickom krakovaní vzoriek komunálneho odpadu s cieľom získať kvapalné palivá. Výťažok týchto palív je daný hlavne obsahom plastov v odpade. V našich experimentoch bol tento výťažok v rozmedzí 32 až 49 % hm. vzhľadom na vstupný odpad, krakovaný pri teplotách 390 – 550 °C. Výsledky ukazujú, že prídavok 5 % hm. prírodného zeolitu ako katalyzátora zvyšuje podiel kvapalnej frakcie. S väčším podielom katalyzátora narastá aj podiel plynných produktov. Kvapalná frakcia z krakovania po odparení prchavých zložiek do 150 °C poskytla frakciu 150 – 330 °C ako experimentálne palivo. Takéto palivo sa testovalo na kogeneračnej jednotke spolu s fosílnym dieselovým palivom ako štandardom. Experimentálne palivo sa od štandardného odlišuje emisiami NO_x a CO ako aj teplotami výfukových plynov, čo je dôsledkom prítomnosti oxygenátov a rôzneho podielu zložiek, vyžadujúcich vyššie teploty spaľovania. Obe palivá majú zrovnateľnú spotrebu ako aj výkonové a emisné parametre.

Kľúčové slová: alternatívne dieselové palivo, katalytické krakovanie, biomasa, komunálny odpad, plasty

Použití biosurfaktantu pro sanační promývání zemin kontaminovaných pesticidy

Marek ŠÍR, Zuzana HONZAJKOVÁ, Lucie KOCHÁNKOVÁ ¹⁾, Kristina TURNVALDOVÁ, Juraj GRÍGEL, Jiří MIKEŠ, Miroslav MINAŘÍK ²⁾

¹⁾ Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: sirm@vscht.cz

²⁾ EPS, s. r. o., V Pastouškách 205, 68604, Kunovice, e-mail: kristina.turnvaldova@epssro.cz

Abstrakt

Příspěvek se týká popisu solubilizačních vlastností biosurfaktantu produkovaného kvasinkou *Yarrowia lipolytica*. Tento biosurfaktant byl izolován z produkčního média extrakcí do etylacetátu. Modelové solubilizační testy prokázaly solubilizaci hexachlorcyklohexanu v roztoku biosurfaktantu o koncentraci $c = 100 - 500 \text{ mg/l}$ s prakticky konstantním hmotnostním solubilizačním poměrem $13,5 \text{ mg/g}$. V daném koncentračním rozmezí došlo k nárůstu rozpustnosti HCH o přibližně 100%. Dále bylo testováno sanační promývání tří typů zemin s rozdílným obsahem organického uhlíku uměle kontaminovaných technickým HCH. Promývací roztok obsahoval 1000 mg/l biosurfaktantu. Pro všechny zeminy byl stanoven účinný hmotnostní poměr biosurfaktant/zemina nad 25 g/kg v důsledku sorpce biosurfaktantu na zeminu.

Klíčová slova: Biosurfaktant, kvasinka, sanační promývání, solubilizace, pesticidy, hexachlorcyklohexan

Úvod

Biosurfaktanty zahrnují širokou skupinu látek převážně z řad glykolipidů, lipopeptidů, fosfolipidů, mastných kyselin a dalších látek lipidové povahy produkovaných řadou mikroorganismů, např. bakteriemi nebo kvasinkami (Rahman, 2008).

Pokud jsou biosurfaktanty testovány pro sanační aplikaci, jedná se většinou o rhamnolipidy produkované bakteriemi. Jako příklad lze uvést solubilizační testy v modelovém systému, kde zástupce nepolárních látek tvořily toluen, etylbenzen a butylbenzen (McGray, 2001) nebo testy solubilizace ropných látek (Lai, 2009). V prvním případě se jednalo pouze o modelové testy roztoku biosurfaktantu s nepolární látkou, ve druhém případě byl sledován i vliv horninového prostředí. Na solubilizační vlastnosti biosurfaktantů má významný vliv složení a hodnota pH solubilizačního roztoku. Nejlepších vlastností je dosahováno obvykle při neutrální hodnotě pH a při nízké koncentraci solí v roztoku (Abouseoud, 2010). V kombinaci se sanačním promýváním dochází i ke stimulaci přirozených biodegradačních procesů, a tím pádem k rychlejšímu odstranění kontaminantů ropného původu ze zeminy. (Shin, 2006). Také bylo prokázáno, že přírůstek bakteriálního surfaktantu urychluje odstranění hexachlorcyklohexanu z půdy pomocí fytořemediace (Beccera, 2013).

V oblasti přímé solubilizace chlorovaných uhlovodíků lze uvést testy solubilizace tetrachloretylenu pomocí bakteriálního surfaktantu rhamnolipidu (Clifford, 2007). V další studii byla zkoumána solubilizace jednotlivých izomerů hexachlorcyklohexanu pomocí bakteriálního surfaktantu produkovaného *Pseudomonas aeruginosa* WH-2, nicméně pouze v blízkém okolí jeho kritické micelární koncentrace (Sharma, 2009).

V tomto příspěvku je popsána solubilizace technického hexachlorcyklohexanu (HCH) pomocí roztoku biosurfaktantu produkovaného kvasinkou *Yarrowia lipolytica* a dále je popsáno vsádkové sanační promývání tří typů zemin kontaminovaných hexachlorcyklohexanem.

Metodika

Producentem biosurfaktantu (BS) byla kvasinka *Yarrowia lipolytica*. Izolace a purifikace biosurfaktantu byla provedena následovně. Surové produkční médium bylo vystaveno působení ultrazvuku v ultrazvukové lázni PS04000A (NOTUS-POWERSONIC, s. r. o.) po dobu 15 minut. Následně byl tento roztok převeden do dělicí nálevky a třikrát extrahován etylacetátem v objemovém poměru 3:1. Etylacetát byl odpařen na rotační vakuové odparce RVO 64 a produkt promyt hexanem p. a. (Lach-Ner, s. r. o.).

Povrchové napětí bylo měřeno pomocí školního tenziometru K6 (Kruss GmbH) Du Noüyho metodou odtrhování prstence. Pro měření povrchového napětí byl použit roztok biosurfaktantu dané koncentrace o objemu $V = 20$ ml. Kritická micelární koncentrace (KMK) byla stanovena metodou měření povrchového napětí. Minimální povrchové napětí (MPN) bylo určeno z grafu závislosti povrchového napětí na koncentraci.

Testy solubilizace hexachlorcyklohexanu v modelovém systému voda-biosurfaktant-HCH probíhaly následovně. Byla připravena solubilizační řada roztoků biosurfaktantu v koncentračním rozmezí 0 – 500 mg/l. Dále byla připravena řada zábrusových baněk o objemu $V = 25$ ml, do kterých byl navážen nadbytek HCH vzhledem k jeho rozpustnosti ve vodě. Do baněk byl přidán solubilizační roztok a baňky byly umístěny na orbitální třepačku a ponechány třepat 48 hodin rychlostí 100 ot/min. Po 48 hodinách třepání se roztoky nechaly sedimentovat po dobu 24 hodin. Poté byla stanovena koncentrace HCH ve vodné fázi.

Testy sanačního promývání v systému voda-biosurfaktant-HCH-zemina probíhaly následovně. Byly vybrány tři typy zemin s rozdílným obsahem organického uhlíku (A – jíl z potoka, B – písek a C – zemina z pole). Tyto zeminy byly uměle kontaminovány přebytkem HCH vzhledem k jeho rozpustnosti ve vodě. Poté byla připravena řada zábrusových baněk o objemu $V = 25$ ml s odváženou zeminou o hmotnosti $m = 0,1 - 5$ g. Do baněk bylo přidáno 25 ml roztoku biosurfaktantu o koncentraci c (BS) = 1000 mg/l a baňky byly umístěny na orbitální třepačku a ponechány třepat 48 hodin rychlostí 100 ot/min. Po 48 hodinách třepání se roztoky nechaly sedimentovat po dobu 24 hodin. Poté byla stanovena koncentrace HCH ve vodné fázi.

Pro testy byl použit technický HCH, který je směsí izomerů – alfa (přibližně 65 – 70 %), beta (6 – 8 %), gama (12 – 15 %), delta (2 – 5 %), ostatní isomery tvoří přibližně 5 – 10 %. Ve vzorcích byl stanoven celkový obsah všech izomerů jako koncentrace HCH podle následujícího postupu. Roztok s rozpuštěným (nebo solubilizovaným) HCH o objemu $V = 10$ ml byl odpipetován do zábrusové baňky o objemu $V = 25$ ml. Po přidání 5 ml hexanu se roztok extrahoval intenzivním třepáním po dobu 15 minut. Po oddělení fází se stanovila koncentrace HCH v organickém extraktu, která se přepočítala na koncentraci HCH ve vodě (roztoku surfaktantu). Pro stanovení HCH byl použit plynový chromatograf HP 5890 vybavený kapilární kolonou HP – 5MS (délka 60 metrů, stacionární fáze 5 % diphenyl a 95 % dimethylsiloxan) a detektorem elektronového záchytu.

Výsledky

Kritická micelární koncentrace (KMK) produkovaného biosurfaktantu byla stanovena z průsečíku regresních přímek daných rovnicemi: $y = -1,294x + 72,46$ a $y = -0,103x + 58,33$. Minimální povrchové napětí (MPN) bylo určeno pro koncentrační rozmezí c (BS) = 0 – 1000 mg/l. Popis biosurfaktantu je uveden v následující tabulce.

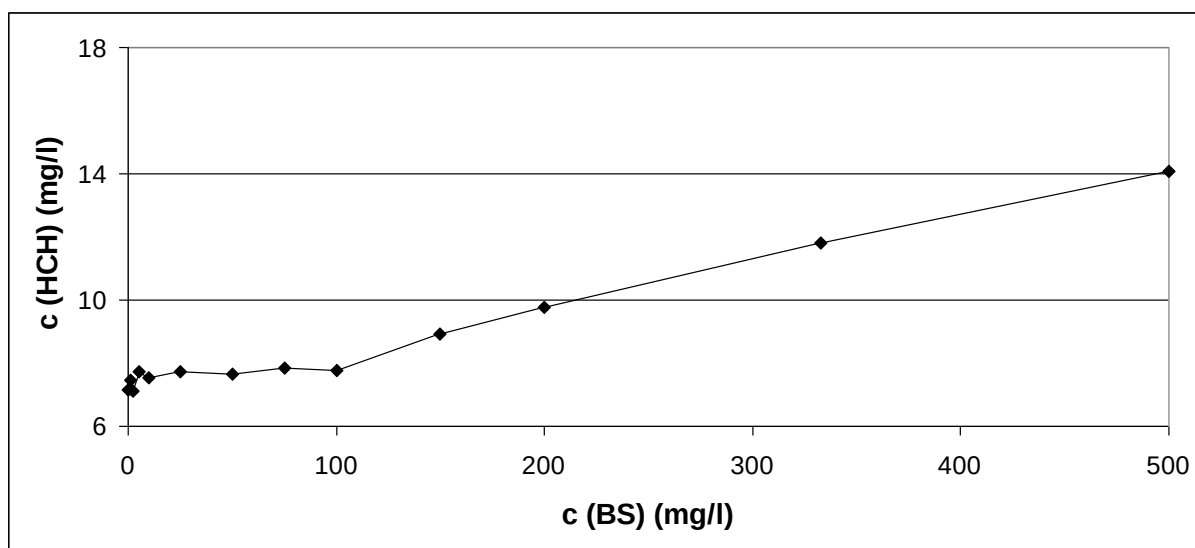
Tabulka 1: Charakteristika produkovaného biosurfaktantu.

Producent	Kritická micelární koncentrace	Minimální povrchové napětí	Popis
	(mg/l)	(mN/m)	
<i>Yarrowia lipolytica</i>	63	42	bílý prášek

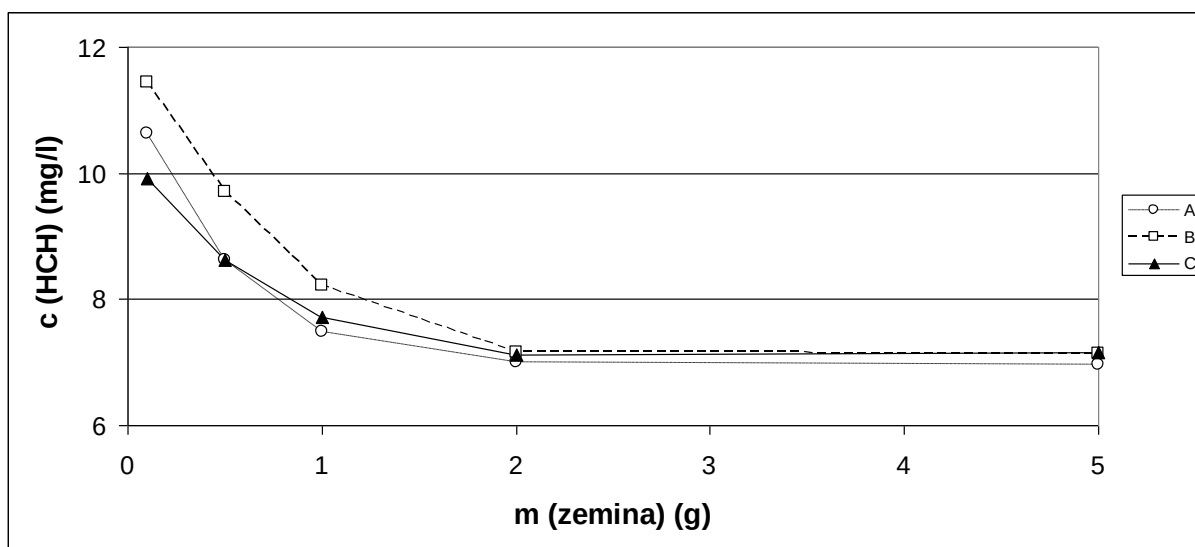
Tabulka 2: Charakteristika použitých zemin.

Zemina	Obsah organického uhlíku (TOC)	Popis
	(%)	
A	1,25	jíl z potoka
B	0,1	písek
C	3,6	zemina z pole

Následující grafy uvádějí výsledky modelových solubilizačních testů, ve kterých byl sledován systém voda-biosurfaktant-kontaminant a testů, které se týkaly vsádkového promývání kontaminovaných zemin v systému voda-biosurfaktant-kontaminant-zemina.



Obrázek 1: Závislost koncentrace HCH v modelovém solubilizačním roztoku na koncentraci biosurfaktantu.



Obrázek 2: Závislost koncentrace HCH v promývacím roztoku o $V = 25$ ml a $c(\text{BS}) = 1000$ mg/l na hmotnosti promývané zeminy.

Diskuse

Biosurfaktant produkovaný kvasinkou *Yarrowia lipolytica* byl uvedeným postupem izolován z produkčního média a byly zkoumány jeho vlastnosti v koncentračním rozmezí 0 – 1000 mg/l. Jeho KMK = 63 mg/l, což je výrazně nižší hodnota, než uvádí ostatní autoři (KMK = 500 mg/l) (Amaral, 2006). Hodnota minimální povrchového napětí byla MPN = 42. Amaral uvádí rovněž tuto hodnotu vyšší, konkrétně MPN = 50 mN/m. Pro porovnání lze uvést hodnoty KMK a MPN obdobného biosurfaktantu produkovaného kvasinkou *Candida bombicola*. Autoři uvádějí hodnoty KMK = 34,15 mg/l a MPN = 59,43 mN/m (Daverey, 2009). V další studii uvádějí autoři hodnoty nižší, přičemž biosurfaktant byl připraven za stejných podmínek. Konkrétní hodnoty byly KMK = 27,17 mg/l a MPN = 34,18 mN/m (Daverey, 2010).

Produkovaný biosurfaktant vykazoval solubilizační vlastnosti vůči HCH při nadkritické micelární koncentraci. V koncentračním rozmezí 100 – 500 mg/l došlo k nárůstu rozpustnosti HCH o přibližně 100 %. V daném rozmezí byl nárůst rozpustnosti lineární, přičemž hmotnostní solubilizační poměr (poměr hmotnosti solubilizovaného HCH ku hmotnosti surfaktantu v roztoku) byl 13,5 mg/g.

Testy zaměřené na promývání zemin kontaminovaných HCH prokázaly, že účinný hmotnostní poměr biosurfaktant/zemina je přibližně 25 g/kg. Při sanačním promývání dochází zároveň k sorpci biosurfaktantu na zeminu a zároveň k přechodu kontaminantu (popř. dalších složek zeminy) do promývacího roztoku. Při vyšších dávkách zeminy (přibližně nad 2 g zeminy na 25 ml promývacího roztoku) je patrné, že dochází k sorpci prakticky veškerého biosurfaktantu. Koncentrace HCH v promývacím roztoku tak odpovídá přibližně rozpustnosti HCH v čisté vodě, a to $c = 7,3 \text{ mg/l}$ (25 °C) (Mackay, 2006).

Závěr

Biosurfaktant produkovaný kvasinkou *Yarrowia lipolytica* je vhodným kandidátem pro použití v oblasti sanačního promývání zemin kontaminovaných pesticidy. Modelovými testy byla prokázána schopnost biosurfaktantu zvyšovat rozpustnost hexachlorcyklohexanu v systému voda-biosurfaktant-HCH přímo úměrně s rostoucí koncentrací biosurfaktantu. Hmotnostní solubilizační poměr hexachlorcyklohexan/biosurfaktant byl 13,5 mg/g pro dané koncentrační rozmezí biosurfaktantu ($c = 100 - 500 \text{ mg/l}$).

Z hlediska sanačního promývání byly testovány tři zeminy s rozdílným obsahem organického uhlíku, které byly uměle kontaminovány technickým hexachlorcyklohexanem. Pro všechny zeminy byl stanoven účinný hmotnostní poměr biosurfaktant/zemina nad 25 g/kg v důsledku sorpce biosurfaktantu na zeminu.

Poděkování

Tento příspěvek byl vytvořen s finanční podporou TA ČR, projekt TA01020482.

Literatura

Abouseoud M., Yataghene A., Amrane A., Maachi R. 2010. Effect of pH and salinity on the emulsifying capacity and naphtalene solubility of a biosurfactant produced by *Pseudomonas fluorescens*. Journal of Hazardous Materials 180, pp. 131 – 136

Amaral P.F.F., Silva J.M., Lehocky M., Barros-Timmons A.M.V., Coelho M.A.Z., Marrucho I.M., Coutinho J.A.P. 2006. Production and characterization of a bioemulsifier from *Yarrowia lipolytica*. Process Biochemistry 41, pp. 1894 – 1898

Beccera-Castro C., Kidd P.S., Rodriguez-Garrido B., Monterroso C., Santo-Ucha P., Prieto-Fernandez A. 2013. Phytoremediation of hexachlorocyclohexane (HCH)-contaminated soils using *Cytisus striatus* and bacterial inoculants in soils with distinct organic matter content. Environmental Pollution 178, pp. 202 – 210

Clifford J.S., Ioannidis M.A., Legge R.L. 2007. Enhanced aqueous solubilization of tetrachloroethylene by a rhamnolipid biosurfactant. Journal of Colloid and Interface Science 305, pp. 361 – 365

Daverey A., Pakshirajan K. 2009. Production, characterization, and properties of sophorolipids from the yeast *Candida bombicola* using a low-cost fermentative medium. *Applied biochemistry and biotechnology* 158, pp. 663 – 674

Daverey A., Pakshirajan K. 2010. Sophorolipids from *Candida bombicola* using mixed hydrophilic substrates: Production, purification and characterization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 79, pp. 246 – 253

Lai C.C., Huang Y.C. HongWei Y., Chang J.S. 2009. Biosurfactant-enhanced removal of total petroleum hydrocarbons from contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 167, pp. 609 – 614

Mackay D., Shiu W.Y., Ma K.C., Lee S.C. 2006. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. Taylor and Francis, Boca Raton

McCray J.E., Bai G., Maier R.M., Brusseau M.L. 2001. Biosurfactant-enhanced solubilization of NAPL mixtures. *Journal of Contaminant Hydrology* 48, pp. 45 – 68

Rahman P.K.S.M., Gapke E. 2008. Production, characterisation and application of biosurfactant-review. *Biotechnology* 7, pp. 360 – 370

Sharma S., Singh P., Raj M., Chadha B.S., Saini H.S. 2009. Aqueous phase partitioning of hexachlorocyclohexane (HCH) isomers by biosurfactant produced by *Pseudomonas aeruginosa* WH-2. *Journal of Hazardous Materials* 171, pp. 1178 – 1182

Shin K.H., Kim K.W. Ahn Y. 2006. Use of biosurfactant to remediate phenanthrene-contaminated soil by the combined solubilization-biodegradation process. *Journal of Hazardous Materials* B137, pp. 1831 – 1837

Use of biosurfactant for washing of soils contaminated by pesticides

Marek ŠÍR, Zuzana HONZAJKOVÁ, Lucie KOCHÁNKOVÁ ¹⁾, Kristina TURNVALDOVÁ, Juraj GRÍGEL, Jiří MIKEŠ, Miroslav MINAŘÍK ²⁾

¹⁾ Institute of Chemical Technology Prague, Faculty of Environmental Technology, Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech Republic, e-mail: sirm@vscht.cz

²⁾ EPS, s. r. o., V Pastouškách 205, 68604, Kunovice, Czech Republic, e-mail: kristina.turnvaldova@epssro.cz

Abstract

*This paper deals with solubilization properties of biosurfactant produced by the yeast *Yarrowia lipolytica*. Biosurfactant was isolated by extraction into ethylacetate. Solubilization tests demonstrated that hexachlorocyclohexane solubility in biosurfactant solution at a concentration range of 100 – 500 mg/l was enhanced by 100%. The mass solubilization ration between hexachlorocyclohexane and biosurfactant reached 13,5 mg/g. Soil washing of three types of soils with different content of organic carbon was tested. Soils were artificially contaminated with technical HCH. The washing solution contained 1000 mg/l of biosurfactant. Effective mass ration of biosurfactant/soil was above 25 g/kg for tested soils.*

Keywords: Biosurfactant, yeast, remediation, soil washing, solubilization, pesticides, hexachlorocyclohexane

Testování elektrodových materiálů a katalyzátorů pro elektro-Fentonovu oxidaci

Lukáš BALCAR, Libor DUŠEK, Jaromíra CHÝLKOVÁ

Univerzita Pardubice, Ústav environmentálního a chemického inženýrství,

Fakulta chemicko-technologická, Studentská 95, 532 10 Pardubice,

e-mail: lukas.balcar@student.upce.cz, libor.dusek@upce.cz,

jaromira.chylkova@upce.cz

Abstrakt

Příspěvek je věnován studiu elektrod a katalyzátorů pro elektro-Fentonovu oxidaci. Byly využity dva typy grafitových elektrod, jejichž vlastnosti byly změřeny cyklickou voltametrií, a dále platinové elektrody. Byla studována také možnost vzniku oxidačních činidel pomocí hydrogenačních katalyzátorů, které byly tvořeny aktivním uhlím s obsahem Pd (3 – 5 %).

Klíčová slova: Elektrochemie, pokročilé oxidační procesy, elektro-Fentonova oxidace

Úvod

Čištění odpadních vod a sanace starých ekologických zátěží je v současné době velmi diskutovaným tématem, které se neustále rozvíjí. Antropogenní aktivity produkují mnoho druhů polutantů, jako jsou např. průmyslové chemikálie, pesticidy, barviva, odpady z farmaceutického průmyslu a z výroby produktů pro hygienické potřeby a další (Brillas, Sirés, Oturan, 2009).

Elektrochemické procesy pokročilé oxidace (takzvané EAOP's) patří v posledních dekadách mezi stále častěji zmiňované metody pro odstraňování polutantů z odpadních vod. Jejich účelem je příprava silných oxidačních činidel (např. $\text{OH}^\bullet$, H_2O_2 , O_3), která jsou schopná degradovat organické polutanty v případě úplné mineralizace až na CO_2 . Tímto způsobem lze efektivně čistit průmyslové, procesní i splaškové vody. Výhodou těchto procesů je absence vzniku škodlivých reziduí polutantů, protože se při nich využívá pouze přenosu elektronů. EAOPs mohou také nahradit a ekonomicky zefektivnit konvenční metody čištění vod (Beneš, 2008).

Elektro-Fentonova reakce využívá *in situ* připraveného peroxidu vodíku přímo v elektrochemických celách. Je katalyzovaná Fe^{2+} ionty, které mohou být buď dodány externě, nebo jsou do roztoku uvolňovány pomocí tzv. obětní anody. Následně dochází k dobře známé Fentonově reakci (rovnice 1):



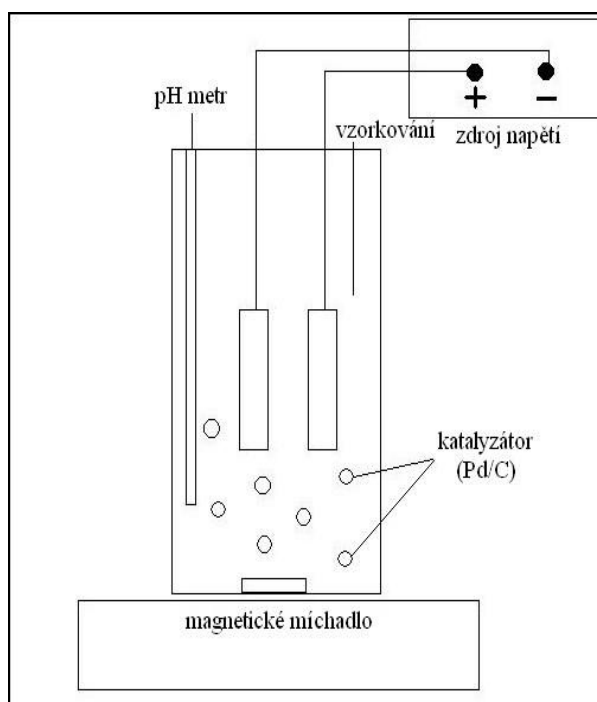
Produktem jsou hydroxylové radikály vykazující silné oxidační účinky (mají po fluoru druhý nejsilnější oxid. potenciál $E_0 = 2.80$ vs. SVE, při 25 °C). Protože jsou velmi reaktivní, vydrží v roztoku jen krátce a ihned atakují organické polutanty (Janzen, Kotake; Hinton, 1992). Reakce probíhá v kyselém prostředí.

Metodika

Použitá aparatura pro elektro-Fentonovu reakci

Pro experimenty byl použit elektromagneticky míchaný, temperovaný jednokomorový válcový elektrolyzátor o průměru 65 mm vyrobený z organického skla, opatřený víkem s otvory pro elektrody a odběr vzorků. Objem reakčního roztoku byl vždy 250 ml. Jako podpůrný elektrolyt byl využit 0,1M Na_2SO_4 . Pro úpravu pH elektrolytu do zvolené hodnoty bylo použito 1M H_2SO_4 a 1M NaOH . Elektrolyza probíhala při stálé teplotě 25 °C. Napájení elektrolyzátoru stejnosměrným proudem bylo zajištěno laboratorním zdrojem Matrix MPS-3005 L-3, umožňujícím pracovat v rozmezí stejnosměrného napětí 0 –

30V a proudů 0 – 5 A. Elektrochemická cela je znázorněna na **obrázcích 2 a 3**.



Obrázek 1: Schéma elektrochemické cely



Obrázek 2: Použitá elektrochemická cela

Použité elektrody

Pt elektrody tvořené leštěnou Pt destičkou o ploše 1 cm^2 byly vyrobeny v dílnách FCHT Univerzity Pardubice (**obrázek 3**).

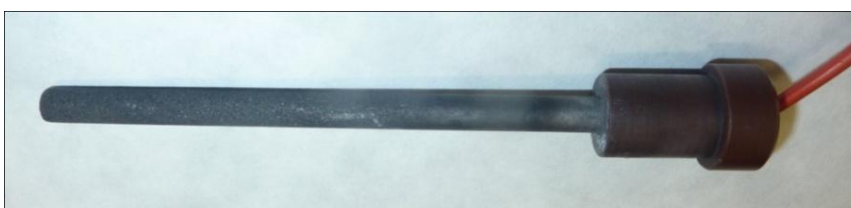
Grafitové elektrody – typ 1 a typ 2 byly vyrobeny ze zakoupeného polotovaru v dílnách Univerzity Pardubice.

Typ 1: grafit (99 % obsahu), měrná hustota $1,8 \text{ g/cm}^3$, odpor elektrody byl $3,8 \Omega$, průměr 6,3 mm, plocha ponořené části elektrody $S = 16,46 \text{ cm}^2$ Alfa Aesar GmbH., Německo (**obrázek 4**).

Typ 2: grafit (99,95 %), měrná hustota $1,73 \text{ g/cm}^3$, délka hrany 6 mm, plocha ponořené části elektrody $S = 19,92 \text{ cm}^2$, odpor elektrody byl 7Ω , poróznost 15 – 16 %, max. zrnitost 0,8 mm, firma Karbotechnik s.r.o. Plzeň (**obrázek 5**).



Obrázek 3: Platinová elektroda

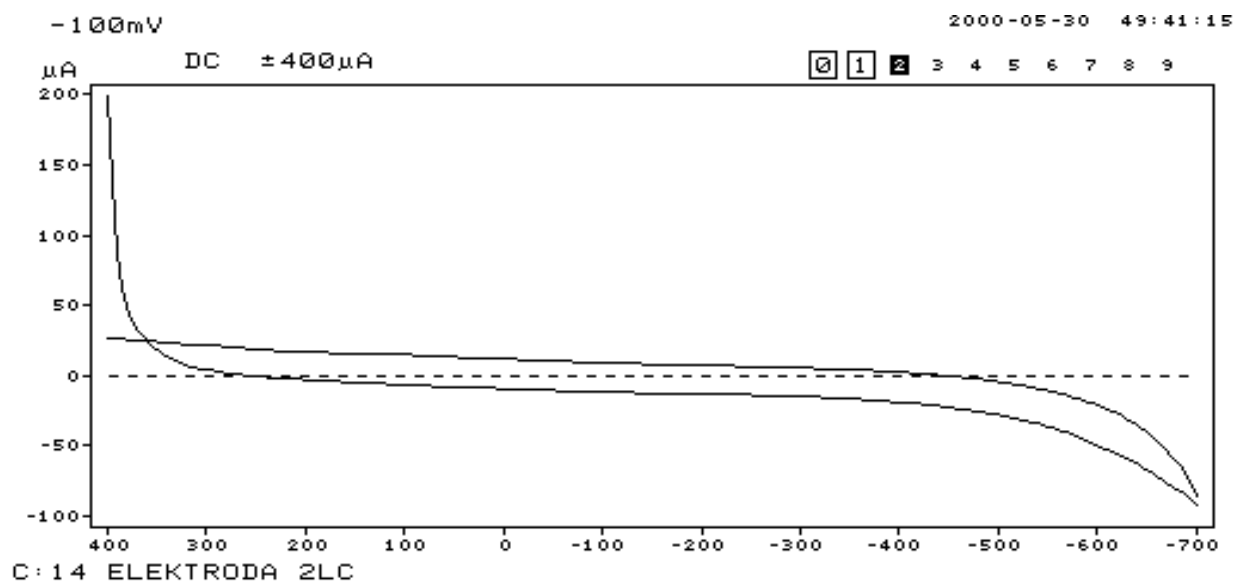


Obrázek 4: Uhlíková elektroda (typ 1)

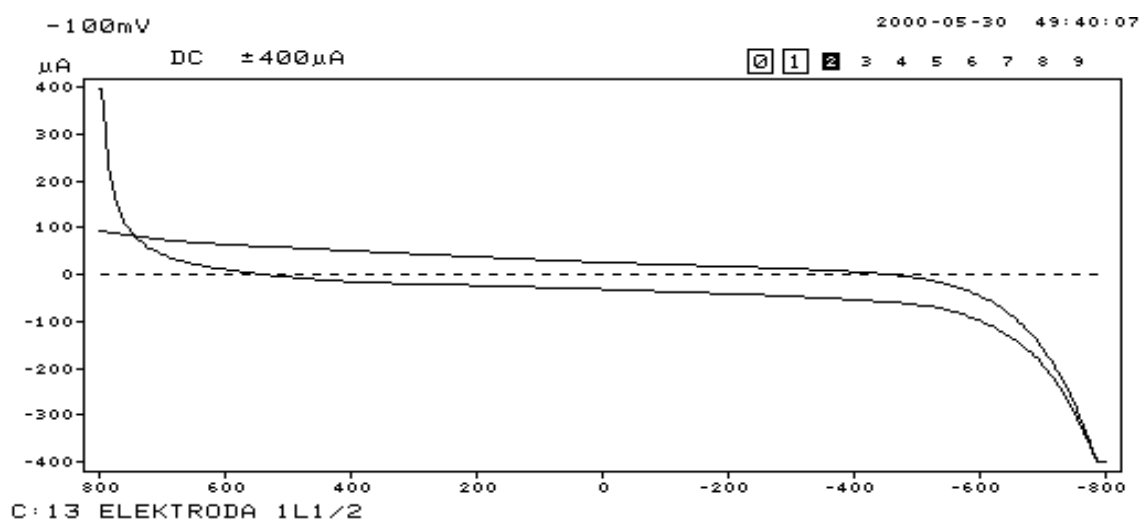


Obrázek 5: Uhlíková elektroda (typ 2)

U grafitových elektrod typu 1 a 2 bylo provedeno měření cyklické voltametrie na elektrochemickém analyzátoru EP 100 VA-PC firmy HSC servis Bratislava. Grafitové elektrody (typ 1 a 2) byly zapojeny v tříelektrodovém systému jako pracovní elektrody. Referentní elektroda byla argentschloridová, pomocná elektroda byla platinová. Byly získány následující **voltamogramy 1 a 2**.



Voltamogram 1: Měření DC cyklickou voltametrií, grafitová pracovní elektroda (typ 1), rozsah proudu +/- 400mA, měřen 1 cyklus, rychlost skenu- 40mV/s, prostředí: 0,1 mol.l⁻¹ Na₂SO₄, pH=2, eliminace O₂: argon



Voltamogram 2: Měření DC cyklickou voltametrií, grafitová pracovní elektroda (typ 2), rozsah proudu +/- 400mA, měřen 1 cyklus, rychlost skenu- 40mV/s, prostředí: 0,1 mol.l⁻¹ Na₂SO₄, pH=2, eliminace O₂: argon

Použité katalyzátory

Katalyzátor 1: práškové aktivní uhlí s palladiem (3 % hm.) K-0258, (velikost částic >80 μm , měrná plocha částic aktivního uhlí 1000 m^2/g , Pd 6 m^2/g), firma Chempur GmbH (**obrázek 6**).

Katalyzátor 2: aktivní uhlí s palladiem (5 % hm.) nanesené na kuličkovém keramickém nosiči, firma Sigma-Aldrich (**obrázek 7**).



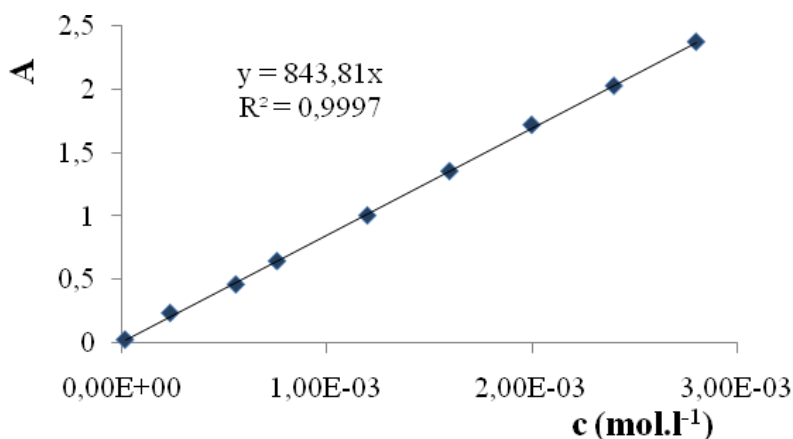
Obrázek 6: Katalyzátor (typ 1)



Obrázek 7: Katalyzátor (typ 2)

Kalibrace peroxidu vodíku

Pro stanovení koncentrace peroxidu vodíku bylo využito spektrometrického měření absorbance jeho komplexu se šťavelanem titaničito-draselným v kyselém prostředí H_2SO_4 . Mez detekce činí $1,10^{-5} \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ (0,34 mg.l^{-1}), přičemž nejpřesnější je metoda v koncentračním rozmezí $0,5 - 2,10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$. Vznik komplexu peroxidu vodíku s reakčním činidlem je rychlý a kvantitativní, vlnová délka absorpčního maxima komplexu je $\lambda = 400 \text{ nm}$. V literatuře uvedený extinkční koeficient komplexu při této vlnové délce je $935 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (Sellers, 1980), námi používaná rovnice $y = 843,81x$ vycházející z lineární regrese kalibrační přímky, poskytovala v uvedeném koncentračním rozsahu výbornou shodu s teoreticky vypočtenými hodnotami koncentrace peroxidu vodíku (**graf 1**).



Graf 1: Kalibrační závislost absorbance na koncentraci peroxidu vodíku (respektive jeho komplexu s činidlem – oxalátem titaničito-draselným v destilované vodě, $t = 25^\circ\text{C}$, $\lambda = 400 \text{ nm}$)

Závěr

Cílem této práce bylo testování elektrod a katalyzátorů použitelných pro elektro-Fentonovu oxidaci. U grafitových elektrod byl změřen potenciálový rozsah pomocí cyklické voltametrie, kde byly zapojeny postupně jako pracovní elektrody v tříelektrodovém systému. Byla popsána analytická metoda

pro stanovení peroxidu vodíku, která je zaměřená na spektrofotometrické měření jeho komplexu s oxalátem titaničito-draselným, přičemž absorpční maximum tohoto komplexu je $\lambda = 400$ nm.

Elektro-Fentonova oxidace nachází v současné době široké využití. Bylo publikováno značné množství studií, zabývajících se odstraňováním mnoha druhů kontaminantů ve vodách, např. odpadních vod z petrochemického průmyslu (snížení CHSK o 50 %) (Ting, Huang, Lu, 2007), odstraňování 2,4,6-trinitrotoluenu (účinnost 99 %) (Ayoub et al., 2011), 2,6-dimethylanilinu (účinnost 60 %) (Ting, Lu, Huang, 2009), a také celé řady barviv, odpadních vod z farmaceutických průmyslů a v neposlední řadě i průsakových vod ze skládek (Nidheesh, Gandhimathi, 2012).

Praktické aplikaci této metody předchází studium dekontaminace vod v laboratorním měřítku. Po vyhodnocení účinnosti, energetické, ekonomické a časové náročnosti metody mohou následně proběhnout pilotní testy a poloprovozní zkoušky. Při aplikaci je vhodné využít průtokových elektrochemických systémů (reaktorů). Elektro-Fentonova metoda umožňuje dosažení nižších imisních limitů látek (podobně jako biologické metody čištění), tudíž je možné ji umístit na konci čisticí linky za konvenčními metodami (např. filtrace, koagulace, adsorbce apod.).

Poděkování

Výzkumné práce jsou financovány projektem SG340006.

Literatura:

- Ayoub K., Nelieu S., Hullebusch E. D., Labanowski J., Schmitz-Afonso I., Bermond A., Cassir M., Electro-Fenton removal of TNT, Appl. Catal., B, 104 (2011), 169 – 176 (2011).
- Brillas E., Sirés I., Oturan M. A., Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, Chem. Rev., 109, 6570 – 6631 (2009).
- Beneš J., Pokročilé oxidační procesy, Sborník konference Pitná voda 2008, s. 135 – 140.
- Janzen, E. G., Kotake, Y.; Hinton, R. D., Stabilities of Hydroxyl Radical Spin Adducts of PBN-Type Spin Traps, Free Radic. Biol. Med., 12, 169 (1992).
- Nidheesh P. V., Gandhimathi R., Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment, Desalination, 299, 1 – 15 (2012).
- Sellers M., Spectrophotometric determinativ of hydrogen peroxide using potassium titanium (IV) oxalate, Analyst, 950 – 954 (1980).
- Ting W. P., Huang Y. H., Lu M. C., Catalytic treatment of petrochemical wastewater by electro-assisted Fenton technologies, React. Kinet. Catal. Lett., 92 (2007).
- Ting W. P., Lu M. C., Huang Y. H., Kinetics of 2,6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process, J. Hazard. Mater., 161, 1484 – 1490 (2009).

Testing of electrode materials and catalysts for electro-Fenton's oxidation

Lukáš BALCAR, Libor DUŠEK, Jaromíra CHÝLKOVÁ

University of Pardubice, Fakulty of chemical technology, Institute of environmental and chemical engineering, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Czech Republic,
e-mail: lukas.balcar@student.upce.cz

Abstract

This paper is focused on study usable electrodes and catalysts for electro-Fenton's oxidation. Two types of graphite electrodes are used, their properties are measured by cyclic voltmetry, and further platinum electrodes. The possibility of using hydrogenation catalyst based on active carbon with Pd content (3 – 5 %) for oxidizers formation was also studied.

Keywords: Electrochemistry, advanced oxidation processes, electro-Fenton oxidation

Bioremediačný potenciál odstraňovania anorganických polutantov použitím *Aspergillus niger*

Katarína PEŤKOVÁ, Ľubomír JURKOVIČ, Alexandra ŠIMONOVÍČOVÁ, Marianna MOLNÁROVÁ, Zuzana SLEBODNÍKOVÁ

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, 842 15
Bratislava, e-mail: katkapetkova@gmail.com, jurkovic@fns.uniba.sk,
asimonovicova@fns.uniba.sk, molnarova@fns.uniba.sk, zuzana.slebodnikova@gmail.com

Abstrakt

Práca je zameraná na štúdium lúhovania potenciálne toxických prvkov vybraným druhom mikroskopickej vláknitej huby *A. niger*, ktorá bola izolovaná z antropogénnych sedimentov s vysokými obsahmi vybraných prvkov, hlavne arzénu. Izolovaný druh sa nasadil na vzorky pochádzajúce z modelovej lokality Zemianske Kostolany, v ktorých celkové obsahy prvkov sú: 93 – 634 mg.kg⁻¹ As, 9 – 16,7 mg.kg⁻¹ Pb, 16,5 – 38,2 mg.kg⁻¹ Cu, 45 – 182 mg.kg⁻¹ Zn. Cieľom experimentu bolo zhodnotiť mieru biolúhovania vybraných prvkov pri rôznych použitých navážkach (1 g, 10 g, 100 g). Biolúhovaním mikroskopickou hubou sa zo sledovaných prvkov uvoľnilo do média najviac arzénu, v priemere 550 µg.l⁻¹ pri 1g, 270,18 µg.l⁻¹ pri 10g, 90,60 µg.l⁻¹ pri 100g navážke. Pri Zn, Pb a Cu boli uvoľnené obsahy nižšie, v priemere 20,42 µg.l⁻¹ pri 1g, 43,07 µg.l⁻¹ pri 10g, 5,35 µg.l⁻¹ pri 100g navážke u Zn, 9,36 µg.l⁻¹ pri 1g, 14,97 µg.l⁻¹ pri 10g, 11,34 µg.l⁻¹ pri 100g navážke u Pb a 2,70 µg.l⁻¹ pri 1g, 7,07 µg.l⁻¹ pri 10g, 4,25 µg.l⁻¹ pri 100g navážke u Cu. Z výsledkov vyplýva, že vzhľadom k celkovým obsahom sledovaných prvkov, najvyššia účinnosť lúhovania bola u sledovaných prvkov dosiahnutá pri 1 g navážky substrátu.

Kľúčové slová: *Aspergillus niger*, biolúhovanie, ťažké kovy, kontaminácia pôdy

Úvod

Kovy ako Pb, As, Sb, Cu, Zn, Cr a Hg sú do životného prostredia vnášané prostredníctvom rôznych zdrojov (banské odpady, popol zo spaľovania komunálnych odpadov, odkaliská) (Liu et al., 2005, Liu et al., 2007, Petrák et al., 2011, Peťková et al., 2011, Hiller et al., 2013). Mnohé ďalšie poľnohospodárske a priemyselné aktivity spôsobujú akumuláciu kovov a polokovov v pôdach a sedimentoch a predstavujú tak potenciálne riziko ich prenosu v rámci potravinového reťazca. Keďže väčšina kontaminovaných pôd pokrýva rozsiahle územie a vytvára tak nevhodné podmienky pre poľnohospodárske využitie, sanácia takýchto pôd je veľmi dôležitá. Množstvo prác poukazuje na využitie rôznych druhov baktérií (napr. *Pseudomonas* sp., *Rhodococcus* sp.) a húb (napr. *Aspergillus niger*) v dekontaminácii pôd a sedimentov znečistených organickými alebo anorganickými polutantami pomocou procesu biolúhovania (Vojtková a Janáková, 2011, Janáková a Vojtková, 2012, Vojtková et al., 2012a,b). V porovnaní s bakteriálnym lúhovaním má lúhovanie použitím húb niekoľko výhod: 1) schopnosť rásť pri vyššej hodnote pH, 2) všeobecne rýchlejší proces lúhovania s kratšou lag fázou, 3) schopnosť vylučovať metabolity (napr. organické kyseliny) za vzniku komplexov s iónmi kovov a tým znižujú toxicitu metabolitov pre biomasu (Burgstaller a Schinner, 1993). K mikroorganizmom s významnou schopnosťou produkovať organické kyseliny (napr. kyselina šťavelová, glukónová, citrónová, jablčná a vínna) patrí aj vláknitá huba *A. niger*, ktorá sa úspešne využíva pri biolúhovaní ťažkých kovov a polokovov (Burgstaller a Schinner, 1993, Mulligan et al., 2004, Xu a Ting, 2009, Anjum et al., 2010).

Cieľom práce bolo zhodnotiť mieru biolúhovania As, Pb, Zn a Cu v troch rôznych navážkach kontaminovaných substrátov a posúdiť potenciál *A. niger* v bioremediácii pôd modelovej lokality Zemianske Kostolany.

Metodika

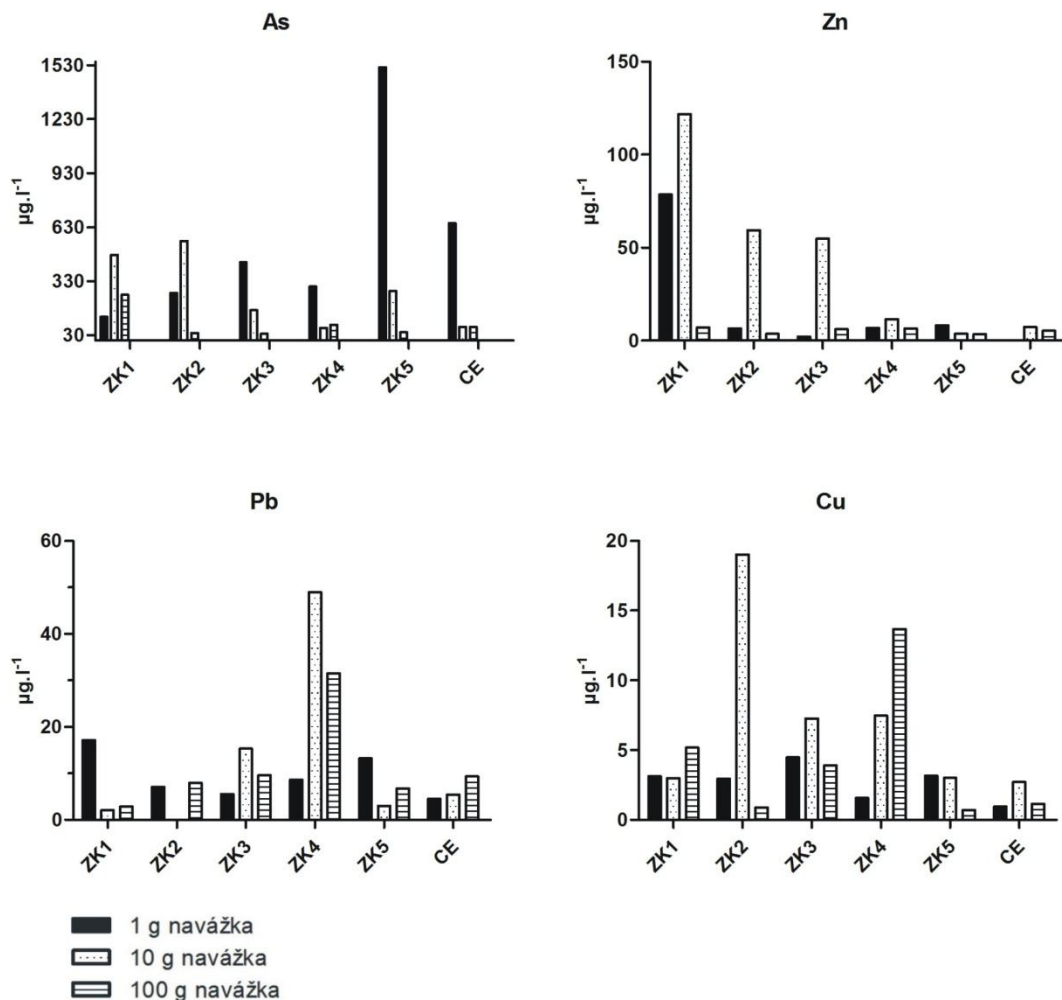
Na základe celkových chemických analýz boli pre účely štúdia vybrané štyri pôdne vzorky, ktoré predstavujú heterogénnu zmes pôdy a elektrárenského popola, ktorý sa do prostredia dostal po havárii Pôvodného odkaliska v Zemianskych Kostolnoch. Pôdne vzorky obsahujúce popolový materiál boli odobraté z hĺbkových horizontov 0 – 15 cm a 15 – 30 cm, presitované cez sito s priemerom oka 2 mm a uskladnené v tme pri teplote 4 °C. Pre štúdium biolúhovania vybraných potenciálne toxických stopových prvkov sa zvolil druh *Aspergillus niger*, ktorý sa izoloval zo vzorky ZK5 (**obrázok 1**). Do Erlenmayerových baniek sa navážili rôzne navážky (1 g, 10 g a 100 g) pôdných substrátov pre porovnanie účinnosti lúhovania *A. niger*. Vzorky sa zaliali 95 ml tekutého SAB média a pridalo sa 5 ml suspenzie *A. niger*. Po 29 dňoch kultivácie sa mycélium odfiltrovalo a získaný výluh sa analyticky zmeral.



Obrázok 1: Pohľad na *A. niger* naočkovaný v skúmavkách so živným médiom

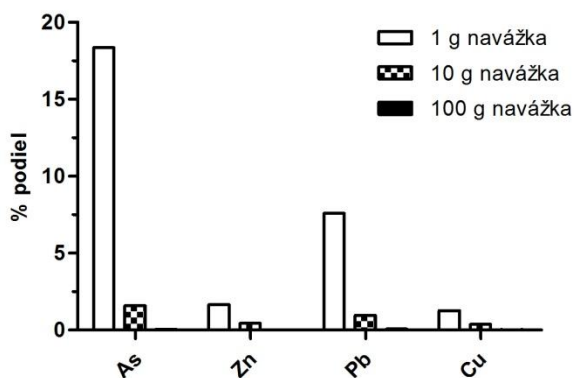
Výsledky a diskusia

Chemická analýza celkových obsahov prvkov v skúmaných vzorkách potvrdila, že najvýznamnejším kontaminantom je arzén, u ktorého bolo zistené prekročenie limitných hodnôt pre poľnohospodársku pôdu (zákon č. 220/2004 Z.z.) vo všetkých odberových miestach. Najvyšší obsah As bol zistený vo vzorke ZK5 (634 mg.kg⁻¹), ktorú tvorí prevažne popolový materiál odkaliska. Po 29 dňoch biolúhovania kontaminovaných substrátov hubou *A. niger* sa zo sledovaných prvkov uvoľnilo najviac arzénu (**obrázok 2**), v priemere 550 µg.l⁻¹ (55 mg.kg⁻¹) pri 1g navážke, 270,18 µg.l⁻¹ (2,7 mg.kg⁻¹) pri 10g navážke a 90,60 µg.l⁻¹ (0,09 mg.kg⁻¹) pri 100g navážke. Najväčší percentuálny podiel As, vzhľadom k jeho celkovému obsahu, sa uvoľnil pri navážke 1 g (v priemere 18,37 %) (**obrázok 3**). Pri hmotnosti substrátu 10 g sa uvoľnilo v priemere 1,59 % As a pri hmotnosti substrátu 100 g len 0,04 % As z celkového obsahu.



Obrázok 2: Obsahy vybraných prvkov po 29 dňoch lúhovania hubou *A. niger*

U Zn, Pb a Cu boli uvoľnené obsahy oproti obsahom As nižšie (**obrázok 2**). Pri 1 g navážky substrátu sa v priemere uvoľnilo 20,42 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Zn, 9,36 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Pb a 2,70 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Cu. Z 10 g navážky sa biolúhovaním získalo v priemere 43,07 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Zn, 14,97 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Pb a 7,07 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Cu. Nižšie obsahy uvoľnených prvkov boli analyzované v navážke 100 g, v priemere 5,35 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Zn, 11,34 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Pb a 4,25 $\mu\text{g.l}^{-1}$ Cu.



Obrázok 3: Priemerný podiel vylúhovaných prvkov vzhľadom k ich celkovým obsahom v použitých navážkach

Druh *A. niger* sa vyznačuje mimoriadnou schopnosťou účinne odstraňovať potenciálne toxické prvky nielen prostredníctvom biolúhovania, ale aj bioakumuláciou alebo biovolatilizáciou. Biovolatilizácii arzénu sa venujú autori Čerňanský et al. (2007, 2009), Urík et al. (2007). Experimenty realizované v laboratórnych podmienkach ukázali, že prostredníctvom biolúhovania sa uvoľnilo v priemere 17,04 % arzénu z jeho celkového obsahu a v mycéliách sa bioakumulovalo priemerne 13,72 % As (Peťková et al., 2013).

Záver

Skúmané antropogénne sedimenty predstavujú z dlhodobého hľadiska zdroj kontaminácie zložiek životného prostredia. Vzhľadom k celkovým obsahom sledovaných prvkov bola najvyššia účinnosť lúhovania As, Zn, Pb a Cu dosiahnutá pri 1 g navážky substrátu. Postupnosť lúhovania prvkov pri 1 g a 10 g navážky vzhľadom k ich celkovým obsahom vo vzorkách bola: As > Pb > Zn > Cu, pri 100g navážke bola postupnosť Pb > As > Cu > Zn. Získané výsledky z lúhovania s vybraným druhom *Aspergillus niger* sú podkladom pre využitie biolúhovania autochtónnymi pôdnymi mikroorganizmami ako jednej z možných metód bioremediácie kontaminovaných substrátov (pôd a sedimentov) v modelovej lokalite.

Pod'akovanie

Táto práca vznikla s podporou grantových úloh VEGA No. 1/1034/11, VEGA 1/0156/11, APVV-0344-11 a Grantu UK/26/2013.

Literatúra

- Anjum F., Bhatti H.N., Asgher M., Shahid M. 2010. Leaching of metal ions from black shale by organic acids produced by *Aspergillus niger*. *Applied Clay Science* 47, pp. 356 – 361.
- Burgstaller W., Schinner F. 1993. Minireview: leaching of metals with fungi. *Journal of Biotechnology* 27, pp. 91 – 116.
- Čerňanský S., Kolenčík M., Ševc J., Urík M., Hiller E. 2009. Fungal volatilization of trivalent and pentavalent arsenic under laboratory conditions. *Bioresource Tehcnology* 100, 2, pp. 1037 – 1040.
- Čerňanský S., Urík M., Ševc J., Khun M. 2007. Biosorption and Biovolatilization of Arsenic by Heat-Resistant Fungi. *Environmental Science and Pollution Research* 14, Special Issue 1, pp. 31 – 35.
- Hiller E., Petrák M., Tóth R., Lalinská-Voleková B., Jurkovič Ľ., Kučerová G., Radková A., Šottník P., Vozár J. 2013. Geochemical and mineralogical characterization of a neutral, low-sulfide/high-carbonate tailings impoundment, Markušovce, eastern Slovakia. *Environmental Science and Pollution Research*, Accepted, Published online: 24 February 2013, p. 16, DOI: 10.1007/s11356-013-1581-5.
- Janáková I., Vojtková H. 2012. Application of Flotation and Bioremediation to Eliminate Persistent Organic Pollutants in the Influent Stream of Cerny Prikop (Czech Republic). In Mendez-Vilas, A. (ed.) *Microbes in Applied Research: Current Advances and Challenges*, London: World Scientific Publishing, pp. 28 – 32.
- Liu F., Liu J., Yu Q., Jin Y., Nie Y. 2005. Leaching characteristics of heavy metals in municipal solid waste incinerator fly ash. *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 40, pp. 1975 – 85.
- Liu Y.-G., Zhou M., Zeng G.-M., Li X., Xu W.-H., Fan T. 2007. Effect of solids concentration on removal of heavy metals from mine tailings via bioleaching. *Journal of Hazardous Materials* 141, pp. 202 – 208.
- Mulligan C.N., Kamali M., Gibbs B.F. 2004. Bioleaching of heavy metals from a low-grade mining ore using *Aspergillus niger*. *Journal of Hazardous Materials* 110, pp. 77 – 84.

Peťková K., Lalinská-Voleková B., Jurkovič Ľ., Veselská V. 2011. Chemické a minerálne zloženie elektrárenských popolov (lokalita Zemianske Kostolany). Mineralia Slovaca, vol. 43/issue 4, pp. 377-386.

Peťková K., Jurkovič Ľ., Šimonovičová A., Čerňanský S., 2013. Potential of *Aspergillus niger* in bioremediation of contaminated soils. 13th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2013 – vol. 1, Bulgaria: Albena, pp. 757 – 763.

Petrák M., Kučerová G., Tóth R., Lalinská-Voleková B., Šottník P., Jurkovič Ľ., Hiller E., Vozár J. 2011. Mineralogical and geochemical evaluation of tailing impoundment material at Markušovce locality, Slovakia, Mineralia Slovaca 43, pp. 395 – 408.

Urík M., Čerňanský S., Ševc J., Šimonovičová A., Littera P. 2007. Biovolatilization of Arsenic by Different Fungal Strains. Water, Air and Soil Pollution. ISSN 0049-6979. Vol. 186, No. 1 – 4 2007, pp. 337 – 342.

Vojtková H., Janáková I. 2011. Möglichkeiten einer Bakteriellen Degradierung Ausgewählter Organischer Schadstoffe. In Nosek J. & Müller M. (ed.) Rekultivierung – Probleme und Lösungen: Deponieworkshop Liberec-Zittau 10. – 11. 11. 2011. Brno: Tribun, pp. 163 – 169.

Vojtková H., Janulková R., Švanová P. 2012a. Physiological aspects of metal tolerance in *Pseudomonas* bacteria isolated from polluted sites in Ostrava, Czech Republic. 12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2012: 17. – 23. 6. 2012. Bulgaria: Albena, vol. 4, pp. 177 – 183.

Vojtková H., Mašľaňová I., Sedláček I., Švanová P., Janulková R. 2012b. Removal of heavy metals from wastewater by a *Rhodococcus* sp. bacterial strain. 12th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2012 – vol. 5: 17. – 23. 6. 2012. Bulgaria: Albena, pp. 685 – 691.

Xu T.-J., Ting Y.-P. 2009. Fungal bioleaching of incineration fly ash: Metal extraction and modeling growth kinetics. Enzyme and Microbial Technology 44, pp. 323 – 328.

Bioremedial potential of inorganic pollutants removal using

Aspergillus niger

Katarína PEŤKOVÁ, Ľubomír JURKOVIČ, Alexandra ŠIMONOVÍČOVÁ, Marianna MOLNÁROVÁ, Zuzana SLEBODNÍKOVÁ

Comenius University in Bratislava, Faculty of Natural Sciences, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, e-mail:katkapetkova@gmail.com, jurkovic@fns.uniba.sk, asimonovicova@fns.uniba.sk, molnarova@fns.uniba.sk, zuzana.slebodnikova@gmail.com

Abstract

This work is focused on the study of leaching of potentially toxic elements by selected species of microscopic filamentous fungus *A. niger*, that was isolated from anthropogenic sediments with high contents of selected elements, especially arsenic. Isolated species was put on the samples from Zemianske Kostolany. The total contents of elements were: 93 – 634 ppm As, 9 – 16,7 ppm Pb, 16,5 – 38,2 ppm Cu, 45 – 182 ppm Zn. The main objective of the experiment was comparative evaluation of bioleaching of selected elements by different weights of substrate (1 g, 10 g, 100 g). By fungal bioleaching following average concentrations of As were released: 550 $\mu\text{g.l}^{-1}$, 270,18 $\mu\text{g.l}^{-1}$, 90,60 $\mu\text{g.l}^{-1}$ from 1 g, 10 g and 100 g of substrate, respectively. The results showed, that the optimal weight of soil substrates for maximum efficiency leaching of arsenic and other elements is 1 g. The results indicated that solid weight 1 g was found to be the best to fungal activity and metal solubilization of the three solid weights tested (1 g, 10 g and 100 g) under the chosen experimental conditions.

Keywords: *Aspergillus niger*, bioleaching, heavy metals, soil contamination

Vývoj nového biosensoru k rychlému monitorování a mapování kontaminace v životním prostředí

Šárka BIDMANOVÁ ¹⁾, Tomáš RATAJ ²⁾, Jiří DAMBORSKÝ ^{1,3)},
Martin TRTÍLEK ²⁾, Zbyněk PROKOP ^{1,3)}

1) Loschmidtovy laboratoře, Ústav experimentální biologie a Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, Masarykova univerzita, Kamenice 5, 625 00 Brno, e-mail: sarka@chemi.muni.cz

2) PSI, s. r. o., Drásov 470, 664 24 Drásov

3) Enantis, s. r. o., Palackého třída 1802/129, 612 00 Brno

Souhrn

Halogenované deriváty uhlovodíků patří mezi nebezpečné polutanty s nežádoucími dopady na životní prostředí a zdraví člověka. Proto je nezbytné, aby tyto látky byly systematicky sledovány. Nově vyvinutý optický biosensor EnviroPen je založen na enzymatické reakci halogenalkandehalogenas s halogenovanými látkami, která vede ke změně fluorescence fluorescenčního pH indikátoru. EnviroPen je vhodný pro stanovení halogenovaných kontaminantů ve vodných roztocích v rozmezí pH 4 – 10 a v rozsahu teplot 4 – 50 °C. Velkou výhodou biosensoru je krátká doba měření, 1 min, nutná pro stanovení cílového analytu a nízká cena analýzy, 25 Kč za analýzu jednoho vzorku. EnviroPen byl testován s několika významnými látkami: 1,2-dibromethanem, 3-chlor-2-(chlormethyl)-1-propenem, 1,2,3-trichlorpropanem a 1,2-dichlorethanem. EnviroPen představuje atraktivní nástroj pro kontinuální in situ monitorování halogenovaných polutantů v životním prostředí i pro předběžný screening lokalit kontaminovaných halogenovanými látkami.

Klíčová slova: Biosensor, EnviroPen, dehalogenasy, halogenované kontaminanty, monitorování in situ, screening lokalit

Úvod

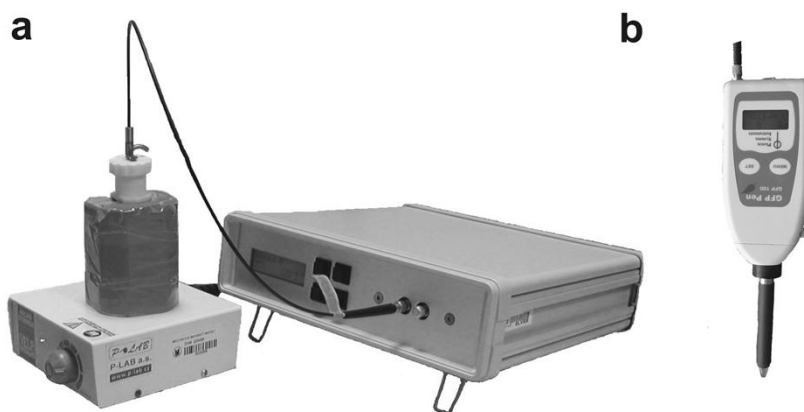
Zvyšující se množství cizorodých a potenciálně škodlivých látek uvolňovaných do životního prostředí představuje značný ekologický problém. Řada těchto polutantů jsou halogenované deriváty uhlovodíků pocházející z rozsáhlého využití v zemědělství i v průmyslu. Tyto látky jsou častými kontaminanty podzemních vod a bývají též součástí nebezpečných odpadů či výtoků ze skládek (Vogel et al., 1987). Protože jsou velmi obtížně rozložitelné a často se vyznačují nežádoucími zdravotními účinky, je nezbytné sledovat jejich koncentraci v životním prostředí. Tradiční přístup monitorování životního prostředí je založen na vzorkování a následném transportu odebraných vzorků do analytické laboratoře, kde probíhají vlastní analýzy s využitím analytických metod, jako je plynová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrií. Tyto techniky vyžadují před vlastní analýzou extrakci a zakoncentrování vzorku. Přestože jsou chromatografické metody vysoce selektivní a přesné (Belkin et al., 2003), nejsou vhodné pro kontinuální měření přítomnosti polutantu *in situ*. Navíc jsou časově náročné, finančně nákladné a požadují vysoce kvalifikovanou obsluhu (Arkhypova et al., 2001; Eltzov et al., 2011).

Proto je užitečné vyvíjet jednoduché a rychlé zařízení, které umožní automatickou přímou analýzu. Biosensory založené na biorekogničním elementu, který je v těsném kontaktu s převodníkem, představují vhodnou alternativu nebo doplněk k tradičním analytickým metodám. Jejich hlavní výhodou je vysoká citlivost, jednoduchá obsluha, relativně nízké náklady a snadné přizpůsobení pro měření on-line a *in situ* (Rodríguez-Mozaz et al., 2004). Biosensory umožňující detekci halogenovaných derivátů uhlovodíků mohou být založeny na halogenalkandehalogenasách jako biorekogničních elementech. Reakce těchto enzymů s halogenovanými sloučeninami vede k odštěpení halogenidového substituentu

za současného vzniku odpovídajícího alkoholu a protonu. Vzniklé produkty mohou být detekovány pomocí různých typů převodníků, nejčastěji elektrochemického nebo optického. Cílem tohoto projektu byl vývoj a využití optického biosensoru založeného na purifikovaném enzymu halogenalkandehalogenase a fluorescenčním pH indikátoru pro detekci halogenovaných látek v životním prostředí.

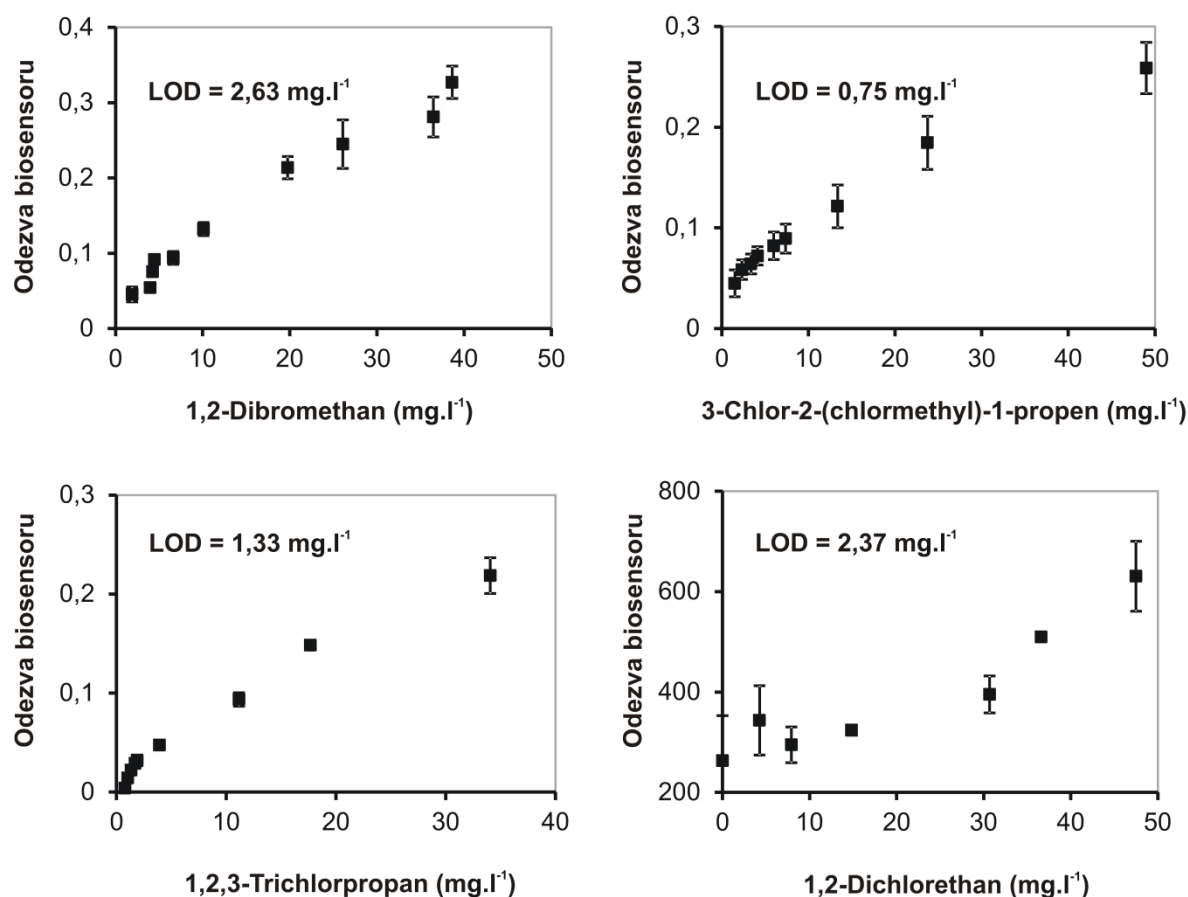
Výsledky a diskuse

První prototyp optického biosensoru (**obrázek 1a**) využívá purifikovanou halogenalkandehalogenasu imobilizovanou v jedné vrstvě s fluorescenčním pH indikátorem. Jako převodník bylo zvoleno polymethylmethakrylátové optické vlákno, zdrojem excitačního záření je halogenová lamp a detektorem emitovaného záření fotonásobič (Bidmanova et al., 2010). Mobilní příruční verze přístroje EnviroPen (**obrázek 1b**) byla vyvinuta ve spolupráci Loschmidtových laboratoří Masarykovy univerzity (www.muni.cz) s firmami Enantis (www.enantis.com) a Photon System Instruments (www.psi.cz). Vychází z původního konceptu, avšak optoelektrická instrumentace byla výrazně vylepšena – fotonásobič byl nahrazen fotodiodou a optické vlákno skleněnou tyčinkou.



Obrázek 1: Optické biosensory pro detekci halogenovaných kontaminantů založené na aktivitě halogenalkandehalogenas: a) první prototyp biosensoru (25×7×25 cm), b) nově vyvinutý příruční biosensor EnviroPen (6×3×19 cm, www.enantis.com).

EnviroPen byl testován pro stanovení halogenovaných alifatických derivátů uhlovodíků ve vodných roztocích (**tabulka 1**). Byl využit pro detekci několika významných halogenovaných derivátů uhlovodíků: 1,2-dibromethanu, 3-chlor-2-(chlormethyl)-1-propenu, 1,2,3-trichlorpropanu a 1,2-dichlorethanu (**obrázek 2**). Pro tyto látky byly stanoveny následující detekční limity: 2,63; 0,75; 1,33 a 2,37 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, což umožňuje aplikaci EnviroPen u při sledování lokalit silně kontaminovaných halogenovanými látkami nebo monitorování průběhu bioremediačních postupů. Důležitými parametry biosensoru jsou též reprodukovatelnost měření, doba měření a skladovací stabilita. Vyvinutý biosensor poskytuje odezvu se směrodatnou odchylkou do 10 %, což je srovnatelné s tradičními analytickými metodami. Velkou výhodou EnviroPen je krátká doba měření, 1 min, která je nezbytná pro detekci halogenované látky (**tabulka 1**) a nízká cena jedné analýzy 25 Kč. Důležité je také uchovávání biosensoru, jeho stabilita je určována životností biorekogniční složky, enzymu. Biosensor může být dlouhodobě uchováván v pufru při 4 °C nebo nově lze materiál po lyofilizaci skladovat při laboratorní teplotě po dobu minimálně půl roku.



Obrázek 2: Odezva EnviroPenu na 1,2-dibromethan, 3-chlor-2-(chlormethyl)-1-propen, 1,2,3-trichlorpropan a 1,2-dichlorethan. Detekční limity pro jednotlivé halogenované kontaminanty (LOD) jsou uvedeny v kalibračních grafech.

Měření s biosensorem může být významně ovlivněno vlastnostmi místa měření, především teplotou a pH. Průměrná teplota podzemní vody ve střední Evropě je kolem $9,5^\circ\text{C}$, zatímco teplota povrchových vod významně závisí na klimatických podmínkách a pohybuje se od 0°C u vody pod ledem po 40°C v horkých pramenech (Pitter et al., 2009). Běžné pH povrchových vod je od 6,5 do 8,5 (Hem, 1985) a u podzemních vod je pH od 6,0 do 8,5 (Hem, 1985; Jordana and Piera, 2004). Acidifikací však dochází k výraznému snížení pH ve vodách na hodnoty nižší než pH 5,5 (Scheidleder et al., 1999). Vyvinutý biosensor vykazuje odezvu na halogenované látky v rozsahu teplot od 4 do 50°C a v rozmezí pH 4 až 10 (**tabulka 1**).

Při monitorování halogenovaných kontaminantů v životním prostředí se může výrazně projevit vliv matrice. Vzorky z prostředí jsou obvykle komplexní a skládají se ze směsi proteinů, uhlíků, lipidů a solí, které mohou významně ovlivnit signál biosensoru a poskytnout falešně pozitivní nebo falešně negativní výsledky měření (Long et al., 2009). Vliv matrice na odezvu biosensoru byl studován ve vodných vzorcích odebraných z kontaminované lokality s přidaným 1,2-dibromethanem. Detekční limit biosensoru v reálných vzorcích byl 2,5krát vyšší než detekční limit pro 1,2-dibromethan stanovený v pufru. Biosensor EnviroPen právě prochází testováním pro detekci halogenovaných látek na kontaminovaných lokalitách (**obrázek 3**).

Tabulka 1: Srovnání parametrů laboratorního prototypu biosensoru s nově vyvinutým příručním biosensorem EnviroPenem.

Parametr	Laboratorní prototyp	EnviroPen
Prostředí	Vodný roztok	Vodný roztok ^a
Detekční limit (mg·l ⁻¹)	DBA: 24,99	DBA: 2,63
	CCMP: 1,75	CCMP: 0,75
	TCP: n.t.	TCP: 1,33
	DCE: n.t.	DCE: 2,37
pH rozsah	n.t.	4 – 10 ^b
Teplotní rozsah (°C)	n.t.	4 – 50 ^c
Doba měření (min)	30	1
Skladování	Na suchu nebo v pufru	Na suchu nebo v pufru
Velikost (cm)	25×7×25	6×3×19
Předpokládaná cena (€)	6000	1600

^a Potenciál pro měření v plynném prostředí.

^b Zachováno více jak 60 % odezvy biosenzoru.

^c Zachováno více jak 20 % odezvy biosenzoru.

Zkratky: n.t. – nebylo testováno, DBA – 1,2-dibromethan, CCMP – 3-chlor-2-(chlormethyl)-1-propen, TCP – 1,2,3-trichlorpropan, DCE – 1,2-dichlorethan.



Obrázek 3: Využití EnviroPenu pro stanovení halogenovaných derivátů uhlovodíků na kontaminované lokalitě (Neratovice, Česká republika).

Závěr

Nově vyvinutý příruční biosensor EnviroPen představuje atraktivní nástroj pro spolehlivé, jednoduché, rychlé a levné sledování halogenovaných polutantů v životním prostředí *in situ* i pro předběžný screening lokalit kontaminovaných halogenovanými látkami. Použití EnviroPeny je obzvláště výhodné tam, kde je odběr vzorků obtížný nebo nebezpečný. Použití EnviroPeny umožňuje vytvoření mapy kontaminace v krátkém čase díky rychlému sběru dat spojenému se zanesením hodnot kontaminace daného bodu v lokalitě přímo do elektronické mapy s využitím GPS. Širší uplatnění EnviroPeny v praxi předpokládá systematické ověření funkčnosti zařízení v terénu a vývoj biorekogničních složek pro další významné polutanty.

Poděkování

Tento projekt vznikl za finanční podpory Grantové agentury České republiky (P207/12/0775) a Evropského fondu regionálního rozvoje (CZ.1.05/2.1.00/01.0001 a CZ.1.07/2.3.00/20.0183).

Literatura

- Arkhypova V.N., Dzyadevych S.V., Soldatkin A.P., El'skaya A.V., Jaffrezic-Renault N., Jaffrezic H., Martelet C. 2001. Multibiosensor based on enzyme inhibition analysis for determination of different toxic substances. *Talanta* 55, pp. 919 – 927.
- Belkin S. 2003. Microbial whole-cell sensing systems of environmental pollutants. *Curr. Opin. Microbiol.* 6, pp. 206 – 212.
- Bidmanova S., Chaloupkova R., Damborsky J., Prokop Z. 2010. Development of an enzymatic fiber-optic biosensor for detection of halogenated hydrocarbons. *Anal. Bioanal. Chem.* 398, pp. 1891 – 1898.
- Eltzov E., Marks R.S. 2011. Whole-cell aquatic biosensors. *Anal. Bioanal. Chem.* 400, pp. 895 – 913.
- Hem J.D. 1985. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, third ed., U.S. Geological Survey, Virginia.
- Jordana S., Piera E.B. 2004. Natural groundwater quality and health. *Geol. Acta* 2, pp. 175 – 188.
- Leonard P., Hearty S., Brennan J., Dunne L., Quinn J., Chakraborty T., O`Kennedy R. 2003. Advances in biosensors for detection of pathogens in food and water. *Enzym. Microb. Technol.* 32, pp. 3 – 13.
- Long F., Zhu A., Sheng J.W., He M., Shi H.-C. 2009. Matrix effects on the microcystin-LR fluorescent immunoassay based on optical biosensor. *Sens.* 9, pp. 3000 – 3010.
- Pitter P. 2009. Fyzikálně-chemické vlastnosti vody, v: P. Pitter (ed.), *Hydrochemie*, VŠCHT, Praha, pp. 5 – 28.
- Rodriguez-Mozaz S., Marco M.-P., López de Alda M.J., Barceló D. 2004. Biosensors for environmental applications: Future development trends. *Pure Appl. Chem.* 76, pp. 723 – 752.
- Scheidleder A., Grath J., Winkler G., Stärk U., Koreimann C., Gmeiner C., Nixon S., Casillas J., Gravesen P., Leonard J., Elvira M. 1999. Groundwater quality and quantity in Europe, Office for Official Publications of the European Communities, Copenhagen.
- Vogel T.M., Criddle C.S., McCarty P.L. 1987. Transformations of halogenated aliphatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 21, pp. 722 – 736.

Development of novel biosensor for rapid monitoring and mapping of environmental contamination

Šárka BIDMANOVÁ ¹⁾, Tomáš RATAJ ²⁾, Jiří DAMBORSKÝ ^{1,3)}, Martin TRTÍLEK ²⁾, Zbyněk PROKOP ^{1,3)}

1) Loschmidt Laboratories, Department of Experimental Biology and Research Centre for Toxic Compounds in the Environment, Masaryk University, Kamenice 5, 625 00 Brno, Czech Republic, e-mail: sarka@chemi.muni.cz

2) PSI, s. r. o., Drásov 470, 664 24 Drásov, Czech Republic

3) Enantis, s. r. o., Palackého třída 1802/129, 612 00 Brno, Czech Republic

Abstract

Halogenated hydrocarbons belong to hazardous pollutants which may be toxic and affect human health and ecosystem functioning. Accurate monitoring of these compounds in the environment is therefore necessary. Newly developed optical biosensor EnviroPen is based on enzymatic reaction of haloalkane dehalogenases with halogenated chemicals, which is accompanied by the change of fluorescence of pH indicator. EnviroPen is useful tool for detection of halogenated contaminants in aqueous solutions in the pH range from 4 to 10 and in the temperature range from 4 to 50 °C. One of the main advantages of the biosensor is short measurement time, 1 min, which is necessary for determination of a target analyte and low cost of analysis, 1 € per sample. Furthermore, EnviroPen was successfully applied for detection of several significant halogenated pollutants: 1,2-dibromoethane, 3-chloro-2-(chloromethyl)-1-propene, 1,2,3-trichloropropane and 1,2-dichloroethane. EnviroPen is an attractive tool for continuous in situ monitoring of halogenated pollutants in the environment as well as for preliminary screening of the sites contaminated by halogenated compounds.

Keywords: Biosensor, EnviroPen, dehalogenases, halogenated contaminants, monitoring in situ, screening of contaminated sites

Eliminácia SO_4^{2-} z banskej vody s použitím iónomeničov na báze syntetických živíc

Tomáš KLIMKO, Silvie HEVIÁNKOVÁ, Miroslav KYNCL, Eva LACKOVÁ

VŠB-Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, Česká republika, e-mail: tomas.klimko@vsb.cz

Souhrn

Testovaná banská voda sa vyznačovala nízkou hodnotou pH (2,7) a zvýšenými koncentraciami predovšetkým SO_4^{2-} (1579,8 mg.l⁻¹), Fe (20,0 mg.l⁻¹), Mn (5,2 mg.l⁻¹), Al (15,2 mg.l⁻¹) a K (9,7 mg.l⁻¹). Zvýšená koncentrácia síranov a kyslý charakter banskej vody reprezentovali najväčší problém z hľadiska negatívneho pôsobenia na životné prostredie. Limitná hodnota obsahu síranov vo vodách vypúšťaných do povrchových vôd v Českej republike je 300 mg.l⁻¹. Bolo preto nutné venovať sa predovšetkým testovaniu možnosti eliminácie SO_4^{2-} z banskej vody. Ako vhodná sa osvedčila metóda iónovej výmeny pracujúca na báze syntetických živíc. Konkrétne bol použitý systém prietokových kolón tvorený prvou kolónou naplnenou silne kyslým katexom (dochádzalo k výmene katiónov) a druhou kolónou naplnenou slabobázickým anexom (dochádzalo k výmene aniónov). Pred použitím samotných iónovymenných membrán bolo potrebné zvýšiť hodnotu pH testovanej vody. Na zvýšenie hodnoty pH z 2,7 na približne 7 bola použitá dávka 3 ml.l⁻¹ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (vo forme 10% roztoku). Po aplikovaní $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do vody prišlo k precipitácii Fe, Al a Mn vo forme ich oxidov a hydroxidov. Po následnej filtrácii (filter pre kvantitatívnu analýzu KA 4) a mikrofiltrácii (0,45 μm) boli vzorky vody preliate systémom kolón. Experimenty potvrdili účinnosť daného systému na úpravu 10 litrov testovanej banskej vody. Koncentrácie sledovaných prvkov a anorganických solí v upravenej vode boli nasledovné: SO_4^{2-} (9,6 mg.l⁻¹), Fe (<0,10 mg.l⁻¹), Mn (<0,03 mg.l⁻¹), Al (<0,02 mg.l⁻¹) a K (1,5 mg.l⁻¹). Výsledky potvrdili efektívnosť živicových iónovymenných membrán pri eliminácii síranov z banskej vody daného charakteru.

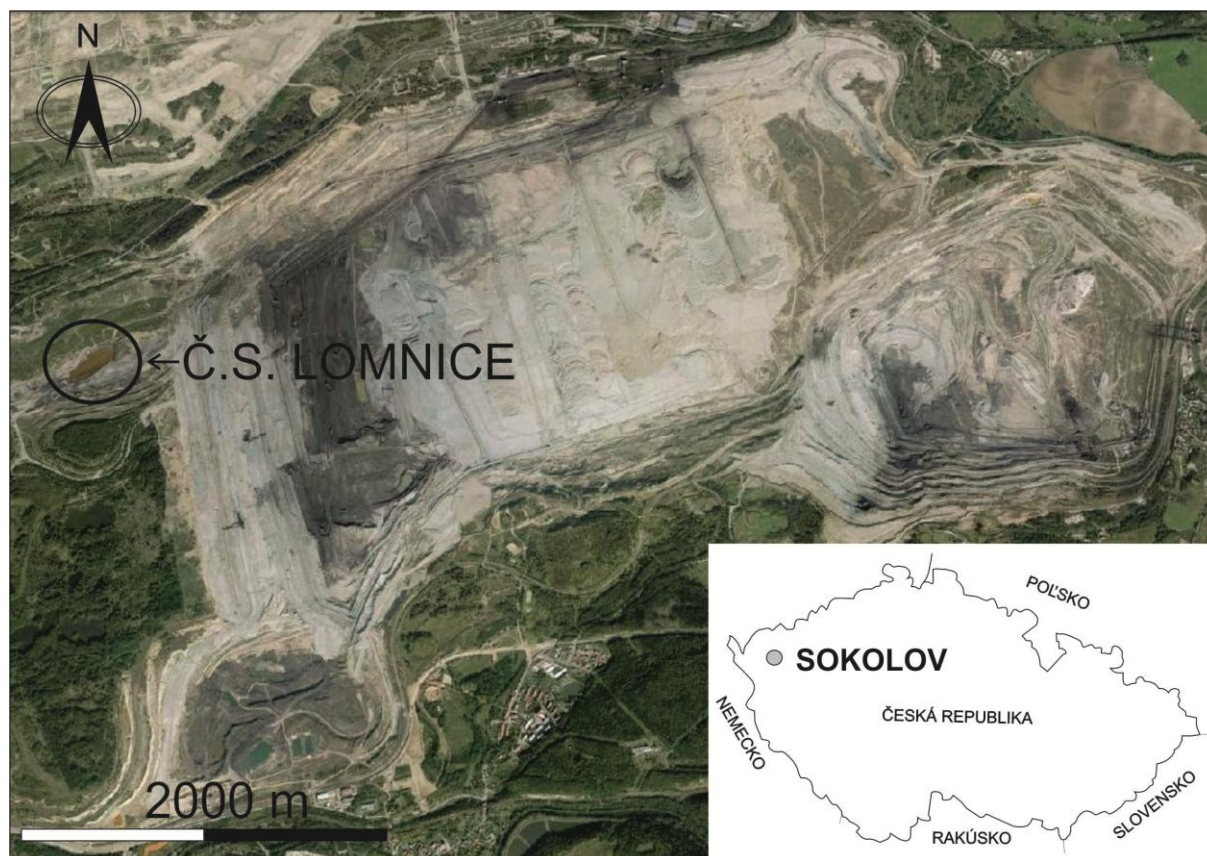
Kľúčové slová: banská voda, SO_4^{2-} , iónová výmena, syntetické živice

Úvod

Tvorba banských vôd je jedným z hlavných priamych dôsledkov ťažby nerastných surovín, ktorých negatívny dopad na životné prostredie môže byť veľmi intenzívny. Ťažba hnedého uhlia prebieha často v rozsiahlych otvorených lomoch, ako je tomu aj v prípade ložiska Sokolov situovaného v SZ Čechách približne 10 km juhozápadne od Karlových Varov (**obrázok 1**). Samotné ložisko leží v Sokolovskej hnedouhoľnej panvi, ktorá sa rozprestiera na rozlohe 200 km² a je súčasťou Egerského riftového pásma. Panva je vyplnená eocénnyymi až miocénnyymi sedimentmi formácie Nové Sedlo, ktoré sú prekryté mladšími miocénnyymi sedimentmi Sokolovskej formácie (Hokr, 1961).

Prvé písomné zmienky o ťažbe uhlia v oblasti Sokolov pochádzajú z roku 1760, pričom k rozmachu ťažby prišlo až v roku 1871. V roku 1945 tu bolo činných 39 hlbinných baní a 15 menších lomov pod vedením firmy Dolové a průmyslové závody. Posledná hlbinná baňa Marie v Královském Poříčí ukončila činnosť v roku 1991. V súčasnosti spravuje ložisko spoločnosť Sokolovská uhelná, právní nástupce, a. s., ktorá ťaží hnedé uhlie povrchovým spôsobom v lomoch Jiří vo Vintřově a Družba v Novém Sedle. Produkcia uhlia v roku 2011 bola 7 502 000 ton.

Vo všeobecnosti platí, že kvantitatívne zastúpenie banských vôd je z pomedzi všetkých odpadov vznikajúcich v dôsledku ťažby a spracovania nerastných surovín najväčšie. Kyslé banské vody (AMD) často obsahujú toxické koncentrácie Fe, Al, Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, Co a Cr a taktiež môžu obsahovať zvýšené koncentrácie As, Sb, Mo, U a F. V prípade prieniku AMD do potokov, riek, jazier a morí dochádza k významnému znehodnoteniu kvality vody a života v nej (Nordstrom 2011). Práve zvýšené koncentrácie kovov a polutantov a nízke alebo naopak vysoké hodnoty pH banských vôd predstavujú hrozbu ich negatívneho dopadu na životné prostredie.



Obrázok 1: Satelitná snímka hnedouhoľného lomu Jiří a lokalizácia odberných miest vzoriek banskej vody (zberná nádrž čerpacej stanice banských vôd Lomnice)

Zdrojom vzniku kyslých banských vôd v prostredí Sokolovského ložiska je oxidácia sulfidických minerálov, ktoré tvoria súčasť ťaženého uhlia. Hlavným sulfidom a zároveň pôvodcom vzniku AMD je pyrit FeS_2 . V uhlí sú okrem pyritu často prítomne minerály markazit, galenit, chalkopirit a sfalerit, oxidáciou ktorých dochádza taktiež k vzniku AMD a k uvoľňovaniu kovov a metaloidov do prostredia (Younger, 2004; Kolker a Huggins 2007). Minerály (sulfidy, silikáty, karbonáty), ale aj organická hmota, ktoré sú zložkou hnedého uhlia, predstavujú často významný zdroj toxických kovov (napr. Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cd, Hg, U) a metaloidov (napr. As, Sb, Se) (Kolker a Huggins 2007; Zheng et al., 2007).

Banské vody vznikajúce v prostredí uhelných ložísk sa vyznačujú nízkymi hodnotami pH, vysokou elektrickou konduktivitou, obsahom rozpustených látok, síranov, dusičnanov, Fe, Al, Na, Ca a Mg (Zielinski et al., 2001; Vermeulen a Usher 2006). Toto zloženie AMD často znamená významný negatívny vplyv na životné prostredie v mieste ťažby, ale aj v okolitých oblastiach. Banské vody predstavujú permanentný zdroj znečistenia, ktorý na danej lokalite pretrváva aj po ukončení ťažby.

Technológie úpravy AMD predstavujú v mnohých prípadoch špecifické systémy viažuce sa na daný typ ložiska a prostredie, v ktorom sa nachádza. Rovnako je na úpravu AMD väčšinou potrebné použiť kombináciu viacerých remediačných metód (Brown et al., 2002; Evangelou, 1998; Mitchell, 2000).

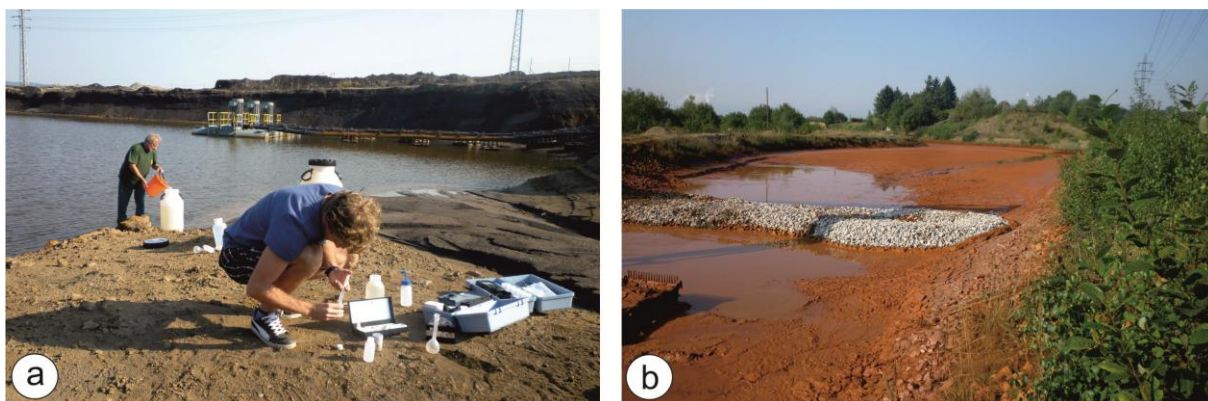
Technológia iónovymenných membrán pracujúca na báze syntetických živíc je metóda bežne používaná v mnohých odvetviach priemyslu (napr. zmäkčenie vody, čistenie, separácia kovov) a je možné úspešne ju aplikovať aj na úpravu banských vôd. Technológia pracuje na princípe zachytávania nežiaducich iónov z roztoku pomocou tzv. iónomeničov - ionexov.

Generálne možno ionexy rozdeliť na katexy – záporne nabitú funkčnú skupinu (dochádza k výmene kationov) a anexy – kladne nabitú funkčnú skupinu (dochádza k výmene aniónov) (Malý a Malá 1996; Jelínek, 2009). V prípade katexov sú vymeniteľné ióny (protiióny) zvyčajne H^+ alebo Na^+ , v prípade anexov bývajú protiióny reprezentované OH^- alebo Cl^- (Malý a Malá 1996).

V príspevku sme sa zamerali na opis možnosti úpravy kyslých banských vôd pomocou silne kyslého katexu a slabo zásaditého anexu vo forme sústavy prietokových kolón. Daný systém sa javí byť veľmi účinným a spoľahlivým spôsobom úpravy daného typu banských vôd.

Metodika

Vzorky vody používanej pri laboratórnych experimentoch (SOK-1) boli odobrané v septembri 2012 zo zbernej nádrže čerpacej stanice banských vôd Lomnice situovanej v západnej časti lomu Jiří (**obrázok 1**) na ložisku Sokolov. Meranie základných fyzikálnych a chemických parametrov (pH, elektrická vodivosť (EC), teplota) bolo realizované priamo na lokalite s použitím prístroja HACH-HQ30D flexi pH EC meter (**obrázok 2a**).



Obrázok 2:

- a) Terénne meranie (pH, EC) a odber vzoriek na lokalite Sokolov – lom Jiří – zberná nádrž čerpacej stanice banských vôd Lomnice;
b) nánosy červenooranžových sedimentov tvorených Fe oxihydroxidmi na dne zbernej nádrže čerpacej stanice Rafanda – ložisko Sokolov (september 2012)

Vzorky boli do laboratória prevezené v plastových PVC sudov (50 l) za stabilných teplotných podmienok (20 °C). Celková chemická analýza odobranej („surovej“) vody a vody po úprave prostredníctvom iónomeničov bola realizovaná v akreditovanom laboratóriu Aqualia Infraestructuras inženýring, s. r. o, Centrálné laboratórium, Ostrava.

Pred použitím iónomeničov bolo potrebné vzorky vody predupraviť a zabezpečiť tak požadované parametre. Bola zvýšená hodnota pH vody s použitím hydroxidu vápenatého (PA) vo forme 10% roztoku. Na začiatku boli vzorky vody a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ miešané pri 150 ot.min⁻¹ po dobu 5 min na zmiešavacej kolóne MK6 a následne domiešané pri rýchlosti 50 ot.min⁻¹ po dobu 30 min. Následne bol odstránený vzniknutý sediment pomocou filtrácie (filtračný papier pre kvantitatívnu analýzu KA 4) a mikrofiltrácie (priemer póru filtra 0,4 µm).

Obsah Fe, Al a Mn v prefiltrovanej vode bol stanovený pomocou metódy ICP-AES (SPECTRO VISION EOP).

Pri kolónových experimentoch boli použité dve sklenené trubice s priemerom 30 mm. Trubice boli naplnené 200 ml silne kyslého katexu – Rhome a HASS, FR (prvá kolóna) a slabo bázičského anexu – PURE LITE, UK (druhá kolóna) (**obrázok 3**). Bolo použitých 14 litrov predupravenej vody, ktorá bola postupne prelievaná cez sústavu kolón. Počas experimentu bola pravidelne meraná hodnota pH a koncentrácia SO_4^{2-} iónov.

Obsah SO_4^{2-} iónov bol v priebehu experimentov stanovený pomocou predprogramovanej metódy HACH č. 995 pri vlnovej dĺžke 450 nm s použitím spektrofotometra HACH DR/2000. Bolo použité činidlo SulphaVer 4 s obsahom $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ a BaCl_2 .

Výsledky

Vzorka neupravenej „surovej“ vody (SOK-1A) sa vyznačovala nízkou hodnotou pH (2,7), zvýšenou hodnotou elektrickej konduktivity (353 mS.m^{-1}) a zvýšenými koncentráciami Ca, Mg, chloridov, síranov, Fe, Mn, Al, K a Si (**tabuľka 1**). Z pomedzi ďalších fyzikálnych parametrov možno spomenúť teplotu odoberanej vody (16°C), svetlo červené zafarbenie (265 mg Pt.l^{-1}), hodnotu zákalu (0,8 ZF) a hodnotu tvrdosti danej vody (11 mmol.l^{-1}).

Tabuľka 1: Hodnoty pH neupravenej (SOK-1A) a upravenej vody (SOK-1B) a obsah hlavných prvkov a iónov v neupravenej a upravenej vzorke vody (laboratóriá Aqualia infraestructuras inženýring, s.r.o., CENTRÁLNÍ LABORATOŘ, Ostrava). TOC – total organic carbon (celkový organický uhlík).

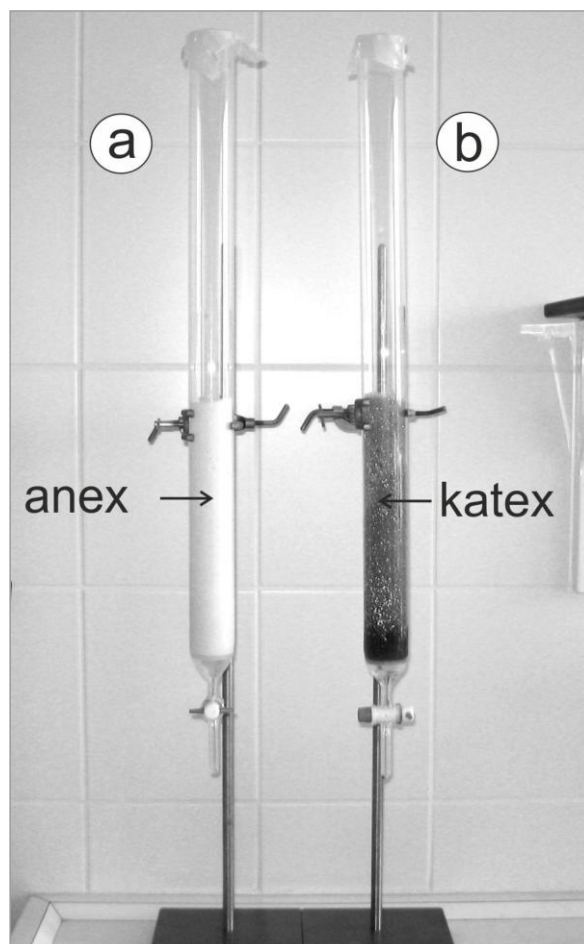
Vzorka	pH	Ca	Mg	chloridy	sírany	fluoridy	nitráty	amónne ióny
mg.l^{-1}								
SOK-1A	2,7	265,52	96,62	17,61	1579,81	0,14	2,21	2,37
SOK-1B	4,3	3,21	2,43	<4,01	9,61	0,08	<1,01	<0,05
Vzorka	pH	TOC	Fe	Mn	Al	Na	K	Si
mg.l^{-1}								
SOK-1A	2,7	3,31	20,01	5,17	15,15	202,01	9,71	18,71
SOK-1B	4,3	1,24	<0,10	<0,03	<0,02	<4,01	1,51	2,45

Pred použitím iónomeničov bolo potrebné vzorky vody predupraviť na parametre zodpovedajúce požiadavkám danej remediačnej technológie (predovšetkým približne neutrálna hodnota pH). Na zvýšenie hodnoty pH z 2,7 na približne 7 bolo použité množstvo 3 ml Ca(OH)_2 (vo forme 10% roztoku) na 1 l vzorky vody. Po aplikovaní Ca(OH)_2 do vody prišlo k precipitácii Fe, Al a Mn vo forme ich oxidov a hydroxidov a tým k vytvoreniu červenooranžovej zrazeniny. Po odstránení sedimentu pomocou filtrácie (filter KA 4) a mikrofiltrácie ($0,4 \mu\text{m}$) bol vo vzorkách vody pozorovaný znížený obsah Fe ($0,10 \text{ mg.l}^{-1}$), Al ($0,01 \text{ mg.l}^{-1}$) a Mn ($2,05 \text{ mg.l}^{-1}$).

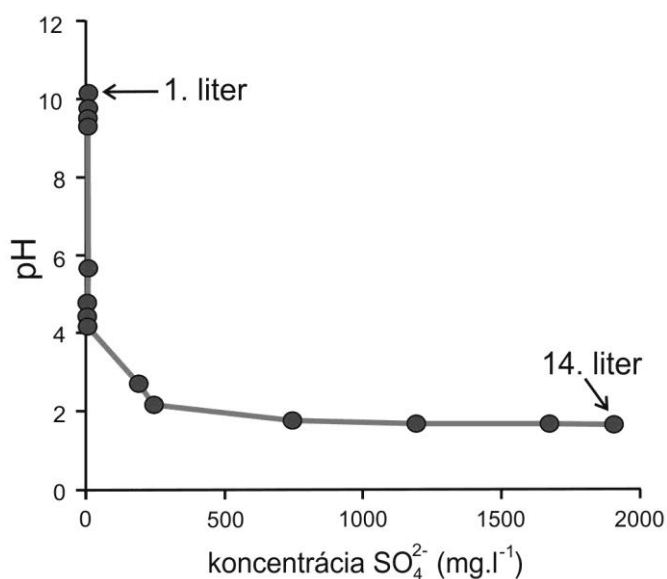
Pri experimentoch s iónomeničmi bolo použitých 14 l predupravenej vody a celková dĺžka experimentu bola 100 minút. V prvom kroku bola predupravená voda prelievaná cez kolónu naplnenú katexom a následne cez kolónu naplnenú anexom (**obrázok 3**). Počas úpravy dochádzalo na silne kyslom katexe k výmene katiónov Ca, Mg a Na z roztoku za H^+ katióny z katexu do roztoku. V dôsledku toho prišlo k výraznému zníženiu hodnoty pH v upravovanej vode (hodnota pH v rozmedzí 1,6 – 2). V kolóne naplnenej slabo bázickým anexom dochádzalo k výmene aniónov (SO_4^{2-}) z roztoku za OH^- anióny z anexu čím sa výrazne zvýšila hodnota pH upravovanej vody (**obrázok 4**).

Hodnota pH upravovanej vody (po preliatí katexom a následne anexom) sa v počiatočných štádiách experimentu pohybovala v zásaditej oblasti (9,78 – 10,17). So znižujúcou sa účinnosťou katexu a anexu dochádzalo k znižovaniu pH vody a k zvyšovaniu koncentrácie SO_4^{2-} iónov vo vode.

Obsah SO_4^{2-} iónov v prvých desiatich litroch upravenej vody bol nižší, ako je limit pre obsah síranov v povrchových tokoch (300 mg.l^{-1}) v Českej republike. Účinnosť anexu rapídne klesla po preliatí jedenásteho litra predupravenej vody a obsah síranov v poslednom – štrnástom litri upravenej vody bol 1900 mg.l^{-1} (**obrázok 4**).



Obrázok 3: Kolóny použité pri iónovýmienných experimentoch pracujúce na báze syntetických živíc. a) anexová kolóna – výmena aniónov; b) katexová kolóna – výmena katiónov



Obrázok 4: Graf znázorňujúci meniace sa hodnoty pH (pH katex, pH anex) a koncentráciu SO_4^{2-} iónov vo vzorkách banskej vody upravovanej s použitím iónomeničov.

Hodnota pH upravenej vody (zmiešaná vzorka 1. – 10. liter) bola 4,3 a hodnota elektrickej konduktivity bola $47,6 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Obsah hlavných prvkov a iónov bol veľmi nízky (**tabuľka 1**) a rovnako hodnoty základných fyzikálnych parametrov ako tvrdosť vody a zákal boli zanedbateľné.

Podľa nariadenia vlády ČR č. 63/2003 (v zmysle neskorších nariadení) je limitná hodnota pH pre vypúšťanie upravenej vody po ťažbe hnedého uhlia do povrchových tokov 6 – 9. Na dosiahnutie vlastností požadovaných v prípade vypúšťania upravenej vody do povrchových tokov by bolo nutné zvýšiť hodnotu pH nami upravovanej vody napríklad pridaním zodpovedajúcej dávky $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Záver

Kyslé banské vody z hnedouhoľného ložiska Sokolov obsahujú zvýšené koncentrácie SO_4^{2-} ($1579,8 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), Fe ($20,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), Mn ($5,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), Al ($15,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), Ca ($265,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), Mg ($96,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), Na ($202 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) a K ($9,7 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). V zmysle kontaminácie, znečistenia a následnej úpravy má v prípade sokolovských vôd najväčší význam vysoký obsah síranov a nízka hodnota pH (2,7). Na základe fyzikálnych vlastností a chemického zloženia študovaných vzoriek vôd bol zvolený postup zvýšenia hodnoty pH s použitím $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vo forme 10% roztoku v dávke 3 ml na 1 l upravovanej vody. Hodnota pH predupravenej vody bola 7 a obsah Fe a Al po odfiltrovaní vzniknutej zrazeniny (fiter KA 4 a mikrofilter ($0,4 \mu\text{m}$)) bol veľmi nízky (Fe – $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; Al – $0,01 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$).

Predupravená voda bola prelievaná cez sústavu kolón naplnených silne kyslým katexom (200 ml – prvá kolóna) a slabo bázičným anexom (200 ml – druhá kolóna). Počas experimentu bolo použitých 14 litrov predupravenej vody (pH 7). Výsledky experimentu potvrdili, že sústava iónovymenných kolón daného zloženia je účinná na úpravu 10 litrov vody s nasledujúcimi konečnými koncentraciami sledovaných prvkov a iónov: SO_4^{2-} ($9,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), Fe ($<0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), Mn ($<0,03 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), Al ($<0,02 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), Ca ($3,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), Mg ($2,4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), Na ($<4 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) a K ($1,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Metóda iónovymenných membrán na báze syntetických živíc môže byť efektívne využitá na úpravu kyslých banských vôd z hnedouhoľného ložiska Sokolov v SZ Čechách.

Pod'akovanie

Článok vznikol s podporou projektu Ministerstva zemědělství č. QI 112A 132 – Výzkum opatření k zajištění zásobování pitnou vodou v období klimatických změn a projektu Příležitost pro mladé výzkumníky, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/30.0016, podporeného Operačním programom Vzdělávání pro konkurenceschopnost a spolufinancovaného Európskym sociálnom fondom a štátnym rozpočtom Českej republiky.

Literatúra

Brown M., Barley B., Wood H 2002. Minewater treatment: technology, application and policy. International Water Association Publishing, London.

Evangelou V.O. 1998. Pyrite chemistry: the key for abatement of acid mine drainage. In: Geller W., Klapper H., Salomons W. (eds) Acidic mining lakes: acid mine drainage, limnology and reclamation. Springer, Heidelberg, pp. 197 – 222.

Hokr Z. 1961. Tercier Sokolovské hnedouhelné pánve. Československá Akademie Vied, Praha, 26, pp. 174.

Jelínek L. 2009. Desalinační a separační metody v úpravě vody. VŠCHT Praha, 1 vyd., ISBN 978-80-7080-705-7, pp.170.

Kolker A., Huggins F.E. 2007. Progressive oxidation of pyrite in five bituminous coal samples: an As XANES and Fe Mössbauer spectroscopic study. Appl. Geochem. 22, pp. 778 – 787.

Lottermoser B.G. 2010. Mine Wastes: Characterization, Treatment and Environmental Impacts. 3rd edition. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 400.

Malý J., Malá J. 1996. Technologie vody. NOEL 2000 Brno, 1 vyd., ISBN 80-86020-13-4, pp. 200.

Mitchell P. 2000. Prediction, prevention, control and treatment of acid rock drainage. In: Warhurst A., Noronha L. (eds) Environmental policy in mining; corporate strategy and planning for closure. Lewis Publishers, Boca Raton, pp. 117 – 143.

Vermeulen P.D., Usher, B.H. 2006. Sulphate generation in Sought Africa underground and open cast collieries. Environ. Geol. 49, pp. 552 – 569.

Younger P.L. 2004. Environmental impacts of coal mining and associated wastes: a geochemical perspective. In: Gière R. and Stille P. (eds). Energy, waste and the environment: a geochemical perspective, vol 236. Geological Society, London, Special Publications, pp. 169 – 209.

Zheng L., Liu G., Chou C.L. 2007. The distribution, occurrence and environmental effects of mercury in Chinese coals. Sci. Total. Environ. 384, pp. 374 – 383.

Zielinski R.A., Otton, J.K. Johnson, C.A. 2001. Sources of salinity near a coal mine spoil pile, north-central Colorado, USA. J. Environ. Qual. 30, pp. 1237 – 1248.

SO_4^{2-} elimination from mine water by ion exchange resin technique

Tomáš KLIMKO, Silvie HEVIÁNKOVÁ, Miroslav KYNCL, Eva LACKOVÁ

VŠB - Technical University of Ostrava, Faculty of Mining and Geology, 17. Listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba, Czech Republic, e-mail: tomas.klimko@vsb.cz

Abstract

Tested mine water was characterized by low pH value (2.7) and increased concentrations of SO_4^{2-} (1579.8 mg.l⁻¹), Fe (20.0 mg.l⁻¹), Mn (5.2 mg.l⁻¹), Al (15.2 mg.l⁻¹) and K (9.7 mg.l⁻¹). Increased concentrations of sulphates and acid character of mine water represented the biggest problem in terms of negative effects on the environment. Limit value for sulphates content in water discharged into surface waters in the Czech Republic is 300 mg.l⁻¹. Because of that the testing of SO_4^{2-} elimination from mine water was necessary. The ion exchange resin technique was proved as a suitable method for elimination of SO_4^{2-} from mine water. Specifically, the system of columns was used. First column was filled with a strongly acidic catex (cations was exchanged) and a second column was filled with weakly basic annex (anions was exchanged). Before using of the ion exchange membranes it was necessary to increase the pH value of the tested water. To increase the pH value from 2.7 to approximately 7 dose of 3 ml.l⁻¹ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (in the form of a 10 % solution) was used. After application of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ into the water, Fe, Al and Mn had to precipitating in the form of oxides and hydroxides. After subsequent filtration (filter for quantitative analysis KA 4) and microfiltration (0.45 µm) water samples were pour through a system of columns. Experiments confirmed the effectiveness of the treatment system for modification of 10 litres of tested mine water. Concentration of the observed elements and inorganic salts in the treated water were as follows: SO_4^{2-} (9.6 mg.l⁻¹), Fe (<0.10 mg.l⁻¹), Mn (<0.03 mg.l⁻¹), Al (<0.02 mg.l⁻¹) and K (1.5 mg.l⁻¹). The results confirm the effectiveness of the ion exchange resin membranes for elimination of sulphates from mine water of that nature.

Key words: Mine water, SO_4^{2-} , ion exchange, synthetic resins

INOVATIVNÍ SANAČNÍ TECHNOLOGIE VE VÝZKUMU A PRAXI VII

Praha, 15. - 16. 10. 2014



Programový a organizační výbor konference vyzývá odborníky, aby přihlásili referáty a postery v termínu **do 2. 6. 2014**.

Příhlášky laskavě zasílejte na adresu klara.kanska@ekomonitor.cz.



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Ústav pro nanomateriály, pokročilé
technologie a inovace

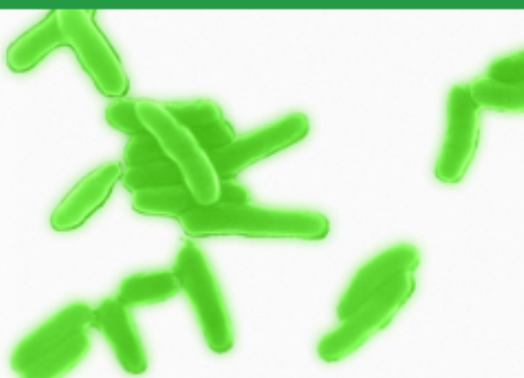


ANAEROBIC

Laboratoř vybavená pro práci za podmínek bez přítomnosti vzduchu, v prostředích se zápornými hodnotami redoxního potenciálu pro široké spektrum biotechnologických aplikací

EPS, s.r.o. nabízí zcela unikátní soubor služeb v oblasti anaerobní mikrobiologie, jejích biotechnologických aplikací a konzervace anaerobních biologických činitelů:

- Zpracování vzorků horninového prostředí
- Zpracování vzorků z procesů anaerobní digesce
- Příprava suspenzí anaerobních mikroorganismů
- Diagnostika základních typů funkčního metabolismu
- Optimalizace kultivačních procesů a jejich technických parametrů
- Příprava vzorků pro molekulárně-biologickou analýzu
- Konzervace vhodných biologických činitelů



Komu jsou tyto služby určeny:

- Vysokým školám a výzkumným organizacím (např. formou společných projektů výzkumu, vývoje a inovací)
- komerčním subjektům z oblasti environmentálního servisu
- potravinářským firmám (fermentační procesy)



EPS, s.r.o., V Pastouškách 205, 686 04 Kunovice, eps@epssro.cz, www.epssro.cz

TÝDEN VÝZKUMU A INOVACÍ PRO PRAXI

23. - 25. DUBNA

HUSTOPEČE - HOTEL CENTRO****

2014

23. ročník chemicko-ekologické konference

APROCHEM

VÝSLEDKY VÝZKUMU, VÝVOJE A INOVACÍ
PRO CHEMII A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

9. ročník symposia

ODPADOVÉ FÓRUM 2014

VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE
PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ

INOVACE 2014



Vše podstatné o podpůrných
programech v novém plánovacím
období 2014-20

DOSTUPNÉ ATRAKTIVNÍ PROSTŘEDÍ

TRADIČNÍ ODBORNÁ SETKÁNÍ VÝZKUMNÉ SFÉRY S PRAXÍ

ZVEŘEJNĚNÍ PŘÍSPĚVKŮ VE WASTE FORUM A CHEMAGAZÍNU

WWW.TVIP.CZ, TVIP@CEMC.CZ