

WASTE FORUM



RECENZOVANÝ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU
A VÝVOJE PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ

ROČNÍK 2011

číslo 2
strana 57 – 132

Patron čísla

**7. ročník česko-slovenského symposia
Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství
ODPADOVÉ FORUM 2012 (25. – 27. 4. 2012, Kouty nad Desnou)**

© České ekologické manažerské centrum 2011

OBSAH

Úvodní slovo šéfredaktora	59
Pro autory	59
Stanovení produkce biologicky rozložitelného odpadu v mikroregionu Mikulovsko The collection and treatment system of biodegradable waste in microregion Mikulovsko <i>Tomáš Vítěz, Zuzana Štachová, Petr Trávníček, Tomáš Hlavenka</i>	60
Modelová kofermentace hovězí kejdy s bioodpady z výroby kávových směsí a instantních polévek Model anaerobic co-fermentation cattle slurry with biowaste of waste from production of coffee mixes and instant soups <i>Kateřina CHAMRÁDOVÁ, Jiří RUSÍN, Karel OBROUČKA</i>	67
Parametry digestátů z laboratorní anaerobní kofermentace hovězí kejdy s 10 % hm. různých bioodpadů z potravinářského průmyslu Parameters of digestates from laboratory anaerobi co-fermentation of cattle slurry with 10 % wt. of various biowaste from food-processing industry <i>Jiří RUSÍN, Kateřina CHAMRÁDOVÁ, Karel OBROUČKA</i>	75
Simulace vodního režimu a transportu kontaminantu na výsypce lomu Hájek Numerical Simulation of Water Dynamics and Contaminant Transport at Quarry Dump Hájek <i>Kateřina Holubová, David Zumr, Milena Císlerová</i>	82
Předčištění odpadních vod elektrokoagulací Pretreatment of wastewater by electrocoagulation <i>Pavel Krystyník, Petr Klusoň, Olga Šolcová, Lenka Wimmerová</i>	92
Odstraňování fenolu elektrochemickou oxidací s využitím kompozitní uhlíkové elektrody Phenol Removal by Electrochemical Oxidation Using a Composite Carbon Electrode <i>Roman Slavík, Markéta Julinová, Markéta Beranová</i>	103
Využití ozonizace na eliminaci fenantrénu ve vodných roztocích Ozonization utilize for elimination of the phenantren in aqueous solutions <i>Ivana Kopáčková, Maroš Soldán</i>	111
Nové trendy syntéz pokročilých organicko-anorganických adsorbentů New synthesis trends of advanced organo-inorganic adsorbents <i>Eva Chmielewská</i>	119
Adsorpcia fosforečnanů z modelových roztoků na vybraných přírodních a syntetických adsorbentech Adsorption of phosphates from model solutions on the natural and synthetic adsorbents <i>Renata Hodossyová, Eva Chmielewská, Katarína Gáplovská</i>	126
V týdnu 23. – 27. 4. 2012 se budou v Koutech nad Desnou v hotelu dlouhé stráně konat tři setkání vědců a odborníků z praxe: APROCHEM 2012 (23. – 25. 4.), ODPADOVÉ FÓRUM 2012 a OZE 2012 (25. – 27. 4. 2012)	132

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

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

Ročník 2011, číslo 2

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

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

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

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

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 4. 2011. Vychází: 13. 6. 2011



Úvodní slovo šéfredaktora

Vážení čtenáři,

žiji v přesvědčení, že každý správný časopis by měl mít nějaký redakční úvod či slovo šéfredaktora. Proto jsem toto zavedl i zde.

Doted' jsem s jeho psaním neměl problém, vždycky se našlo něco aktuálního, co jsem chtěl čtenářům sdělit. Ted' žádnou novinku (kromě data příští uzávěrky 8. července a termínu konání příštího ročníku symposia ODPADOVÉ FÓRUM 2012, který je 25. – 27. 4. 2012) nemám. Co s tím? Zrušit jej se mi nechce, a tak se do psaní nutím.

Předmluvy bývalého kolegy Tomáše Řezníčka v Odpadovém fóru byly čtenáři oblíbené a čtivé jsou zatím i sloupky nové šéfredaktorky a kolegyně v redakci Odpadového fóra Lucky Čechákové. V případě Waste Fora mám signály, že má slova čte málokdo. Nechtěl jsem napsat „nikdo nečte“, protože kategorických soudů, jako nikdo, nikdy, nikde apod. by se měl člověk vyvarovat. Nemůže vědět, zda se nenajde nějaká výjimka, nějaká bílá vrána.

Před mnoha a mnoha lety, když jsem ještě bádal v Akademii, jsme občas museli psát také různé zprávy, hlášení apod., o kterých jsme byli přesvědčeni, že je nikdo nebude číst. Jeden starší kolega, aby měl alespoň nějakou společenskou angažovanost, byl uvtán do funkce úsekového důvěrníka ROH. Z této pozice byl postižen psaním zmíněných zpráv a hlášení ještě víc než my ostatní. S oblibou mluvil o tom, že umístí do textu „kontrolní smítko“, tedy slovo nebo větu, které do textu evidentně nepatří, a podle reakce toho, komu měl být onen text určen, pozná, jestli jej četl či nikoli. Já žádné „kontrolní smítko“ nepoužiji, ale pokud mi někdo dá zprávu, že mé úvodní slovo četl, budu rád.

Na závěr ještě tradiční připomenutí **uzávěrky příštího čísla**, je to **8. července**.

Ondřej Procházka

Pro autory

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

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

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

Stanovení produkce biologicky rozložitelného odpadu v mikroregionu Mikulovsko

^aTomáš Vítěz, ^aZuzana Štachová, ^aPetr Trávníček, ^bTomáš Hlavenka

^a Mendelova univerzita v Brně, Ústav zemědělské, potravinářské a environmentální techniky, Zemědělská 1, 613 00 Brno

^b STKO, spol. s r.o., Brněnská 65, 692 01 Mikulov

e-mail: tomas.vitez@mendelu.cz

Souhrn

Příspěvek pojednává o možnostech predikce vzniku biologicky rozložitelného komunálního odpadu (BRKO) na území mikroregionu Mikulovsko. Svozová oblast tohoto regionu zahrnuje celkem 17 obcí. Pro tak velký územní celek nebyl v současné době navrhnout žádný komplexně provázaný systém odděleného sběru BRKO v České republice.

Predikce vzniku tohoto druhu odpadu hraje důležitou roli při návrhu komplexního systému odděleného sběru BRKO. Cílem příspěvku bylo navrhnout metodiku, která by se dala úspěšně aplikovat při návrzích dalších systému odděleného sběru BRKO v České republice s podobným rozložením jednotlivých druhů zástaveb. Při analýze byl kladen důraz na specifikum daného území. V případě mikroregionu Mikulovsko se například jedná o pěstování réví vinného.

Klíčová slova: BRKO, systém odděleného sběru, mikroregion Mikulovsko

Úvod

Biologicky rozložitelný odpad, je odpad, který je možné dále využít materiálově nebo energeticky. Vzhledem k požadavkům legislativy [8], která ukládá povinnost minimalizovat množství biologicky rozložitelného odpadu ukládaného na skládky, je důležité najít environmentálně vhodná a efektivní řešení pro sběr, svoz a využití biologicky rozložitelného odpadu. V současné době se v České republice nevyskytuje žádný komplexně provázaný systém pro sběr a využití biologicky rozložitelného komunálního odpadu (BRKO), který by zahrnoval větší územní celky. Systémy pro sběr BRKO jsou v převážné míře zavedeny pouze v jednotlivých městských částech nebo samostatných obcích. Jako příklad lze uvést systém sběru BRKO ve městě Tišnov [3] nebo pilotní projekt v Olomouci [5]. Přitom biologicky rozložitelný odpad tvoří nedílnou součást komunálního odpadu. Jedná se zejména o odpady z údržby veřejné zeleně, hřbitovní odpady, odpady ze zahrad, ale i biologicky rozložitelnou část směsného komunálního odpadu. Uvádí se, že směsný komunální odpad může obsahovat až 60 % biologicky rozložitelného odpadu [4, 7], který by bylo možno dále využít. Značná část tohoto materiálu bývá často znečištěna nebo obsahuje velmi těžce biologicky rozložitelné materiály (například textil, obuv [2, 7]).

Pro zavedení systému pro sběr, svoz a využití BRKO je velmi důležitá predikce produkce využitelného biologického materiálu nacházejícího se v komunálním odpadu. Od tohoto se odvíjí celý návrh systému, který mimo jiné zahrnuje návrh počtu sběrných nádob, sběrných míst, počet svozových prostředků atd. Správná predikce produkce BRKO má přímý vliv na ekonomiku celého systému. To je velmi důležité při zavádění systémů na větších územních celcích (jako je např. mikroregion Mikulovsko s rozlohou 225,15 km²), kde jsou svozové trasy oproti systémům samostatně zaváděných v jednotlivých městských částech, případně v jednotlivých obcích, značně delší. Příspěvek se zabývá výpočtem předpokládané produkce BRKO v mikroregionu Mikulovsko zahrnující specifika dané lokality.

Metodika

Směsný komunální odpad má různorodé vlastnosti. Jeho proměnlivost ovlivňují především vývojové trendy ve společnosti, životní úroveň obyvatelstva, velikost sídla, charakter zástavby či jeho vybavenost a také nepřímo i druh vytápění.

Pro výpočet předpokládané produkce BRKO nebyly zahrnuty některé další složky tohoto druhu odpadu. Jedná se například o papír, biologicky rozložitelný materiál z kuchyní a stravoven, oděvy a další textilní materiály. Důvodem je, že u těchto jmenovaných druhů odpadů se nepředpokládá jejich třídění v rámci navrhovaného systému odděleného sběru BRKO v mikroregionu Mikulovsko, jelikož jejich třídění je již zajištěno jiným způsobem.

Předpokládaná produkce BRKO v zájmové lokalitě se tedy odvíjí od následujících druhů odpadů obsahující BRKO.

a) Směsný komunální odpad

Obsah BRKO ve směsném komunálním odpadu kolísá v rozmezí 45 – 65 %_{hm} [1] a to podle typu zástavby. Přičemž obsah biologických odpadů v komunálním odpadu (KO), které se dají kompostovat, se pohybuje v rozmezí 15 – 30 %_{hm} a to opět v závislosti na charakteru zástavby, kdy současná úroveň produkce BRKO se pohybuje u velkých zástaveb (města) v hodnotách 60 – 120 kg na osobu za rok, u malých zástaveb (vesnice) v hodnotách 40 – 80 kg na osobu za rok. [9]

b) Odpad z údržby veřejné zeleně

Do této položky byly zahrnuty veškeré biologické odpady, které vznikají při údržbě veřejných ploch. Jedná se o prořezávky, sekání trávy podél silnic, sekání trávy v parcích apod. Nejsou zde zahrnuty biologicky rozložitelné odpady pocházející ze hřbitovů.

c) Hřbitovní odpad

Hřbitovní odpady obsahují vedle biologicky rozložitelného materiálu i plasty, kovy nebo sklo. Samotný biologicky rozložitelný materiál je tvořen především větvemi, suchými květinami a trávou. Míra znečištění tohoto druhu odpadu dosahuje přibližně 20 %.

d) Odpad z pěstování vinné révy

Odpady z pěstování vinné révy představují většinou vinné réví nebo zbytky po lisování hroznů. Většina produkce těchto odpadů pochází od drobných vinařů, kteří tyto odpady většinou využívají přímo ve svých vinohradech. Produkce réví vinného činí přibližně 0,35 kg·m⁻². [10]

e) Odpad ze zahrad

Jedná se o veškerý zelený odpad, který občané produkují při údržbě svých zahrad. V obcích je převážně tento odpad kompostován přímo na zahradě. Ve vilových zástavbách však již k této činnosti nedochází a tento odpad je vyvážen mimo zahradu. Je pravděpodobné, že tento trend začne postupně zasahovat i obce, kde se doposud odpad ze zahrady tradičně kompostoval. Na vině jsou stále se zvětšující nároky na čas, kterou s sebou dnešní doba přináší, ale také přeměna zahrad na odpočinkovou zónu, kde se pouze udržuje trávník.

Jednotlivé typy zástaveb se mohou členit následujícím způsobem:

a) Vesnická zástavba

Tento druh zástavby představuje v mikroregionu Mikulovsko nejčastější typ zástavby, avšak z hlediska počtu obyvatel vesnická zástavba reprezentuje přibližně 30% podíl z celkového počtu obyvatel v mikroregionu.

Vesnická zástavba je typická tím, že v KO se tradičně nachází ze všech druhů zástaveb nejmenší podíl BRKO, přibližně 40 %_{hm}. U kompostovatelných odpadů tento podíl potom činí okolo 15 %_{hm} z celku. Je to dáno tím, že obyvatelé této zástavby mají většinou k dispozici zahradu, kde si zakládají vlastní kompost, případně vlastní hospodářská zvířata, které těmito odpady zkrmují.

b) Vilová zástavba

Obyvatelé tohoto druhu zástavby sice bydlí v rodinných domech, ale již nemají životní styl jako obyvatelé vesnické zástavby. V tomto druhu zástavby je podíl BRKO v KO vysoký a může dosahovat hodnoty až 65 %_{hm}. Podíl kompostovatelných odpadů dosahuje přibližně 30 %_{hm} [7]. Je to z toho důvodu, že obyvatelé vilových zástaveb sice vlastní zahradu, ale již kompost nezakládají. Hospodářská zvířata vlastní v omezené míře.

c) Sídlištní (bytová) zástavba

Obyvatelé sídlištní zástavby nemají v dřtivé většině možnost své biologicky rozložitelné odpady ukládat na zahrady ani zkrmovat je domácími zvířaty. Obsah BRKO v KO je tedy i v této zástavbě poměrně vysoký a dosahuje hodnot přibližně 60 %_{hm}. Kompostovatelné odpady potom dosahují hodnot okolo 20 %_{hm} [7].

Produkce všech uvedených druhů odpadů, které obsahují biologicky rozložitelné materiály, jsou závislé na ročním období. V průběhu roku tedy měsíční produkce jednotlivých odpadů může značně kolísat. Není tedy možné bez důkladných materiálových analýz rozložených do dostatečně dlouhé časové řady určit s větší přesností množství vyprodukovaných BRKO za měsíc, potažmo za rok. Následující výpočty se tedy snaží určit pouze přibližné hodnoty, které by však pro potřeby studie měly postačovat.

a) Směsný komunální odpad

Ve výpočtech bude zahrnut pouze podíl kompostovatelných odpadů v KO. Je to z toho důvodu, že BRKO v KO obsahuje takové druhy odpadů, které lze velmi těžko kompostovat (např. textil nebo obuv).

Podíl kompostovatelných odpadů v KO je dán typem zástavby. To znamená, že každý typ zástavby bude mít odlišnou konstantu, která je závislá na procentuálním podílu kompostovatelných odpadů v KO. Dále do výpočtu musíme zahrnout konstantu, která určí množství odpadů, jenž se skutečně vytřídí. Ze zkušeností vyplývá, že se z kompostovatelných odpadů vytřídí přibližně 20 %. Při smíšeném zastoupení zástaveb v obci se celkové množství odpadu určí poměrově. Podobnostní vztahy pro výpočty u jednotlivých druhů zástaveb jsou uvedeny níže.

$$Q_{ves} = 0,15 \cdot m_{SKO} \cdot 0,2 \quad (1)$$

$$Q_{vil} = 0,3 \cdot m_{SKO} \cdot 0,2 \quad (2)$$

$$Q_{sid} = 0,2 \cdot m_{SKO} \cdot 0,2 \quad (3)$$

Q_{ves} množství vyprodukovaného kompostovatelného odpadu ve vesnické zástavbě v kilogramech za rok,
 Q_{vil} množství vyprodukovaného kompostovatelného odpadu ve vilové zástavbě v kilogramech za rok,
 Q_{sid} množství vyprodukovaného kompostovatelného odpadu v sídlištní zástavbě v kilogramech za rok,
 m_{sko} množství vyprodukovaného směsného komunálního odpadu v kilogramech.

b) Odpad z údržby veřejné zeleně

Odpad z údržby zeleně je dán celkovou výměrou veřejných ploch, kde dochází k údržbě (pravidelné sekání trávy). U většiny obcí je však velmi obtížné určit celkovou výměru těchto ploch, proto zavedeme referenční obec, podle které bude výměra ploch veřejné zeleně přepočítávána na obyvatele. Z obcí, kde je tato výměra známa, je to pouze Mikulov (460 000 m² veřejné zeleně) a Drnholec (110 000 m² veřejné zeleně) Jako referenční obec zvolíme Drnholec, kde výměra veřejné plochy činí přibližně 66 m² na jednoho obyvatele. Výnos z jednoho metru čtverečního činí přibližně 0,4 kilogramy travní hmoty za rok. Vztah pro výpočet teoretické produkce odpadu z údržby veřejné zeleně bude tedy následující:

$$Q_{VZ} = M_{ob.} \cdot 26,4 \quad (4)$$

M_{ob} počet obyvatel v dané obci

Q_{VZ} množství vyprodukovaného odpadu z veřejné zeleně v kilogramech za rok

c) Hřbitovní odpad

Množství vyprodukovaného hřbitovního odpadu činí ve městě Brně v průměru 3,25 kg na obyvatele za rok. Lze s největší pravděpodobností očekávat, že podobná produkce hřbitovního odpadu bude ve všech sídlech v České republice. Ve hřbitovním odpadu jsou však příměsi (plast, sklo apod.), které kompostovat nelze. Na základě jednoduché analýzy na obecním hřbitově v Drnholci (analýza byla provedena v červnu roku 2009), kde byly zvláště zváženy biologicky rozložitelné složky

a biologicky nerozložitelné složky bylo určeno, že přibližně 80 %_{hm} hřbitovního odpadu je biologicky rozložitelná. Produkce BRKO z tohoto druhu odpadu bude tedy činit 2,6 kg na obyvatele a rok. Podobnostní vztah bude tedy následující:

$$Q_{HO} = 2,6 \cdot M_{ob} \quad (5)$$

Q_{HO} množství vyprodukovaného hřbitovního odpadu v kilogramech za rok

M_{ob} počet obyvatel v dané obci

Počet obyvatel je potom uveden v tabulce 1, jež je umístěna v textu níže.

d) Odpady z pěstování vinné révy

Podle dat z ČSÚ se v roce 2003 nacházelo v mikulovské oblasti 3725 hektarů vinic. Jsou zde ale zahrnuty i vinařské oblasti, které pod mikroregion Mikulovsko nespádají (např. lednická oblast, obec Bulhary apod.). Po odečtení bude tedy výměra plochy vinných sadů v mikroregionu Mikulovsko činit přibližně 3000 hektarů. V odborné literatuře se uvádí, že produkce vinného réví z jednoho metru čtverečního činí přibližně 0,35 kilogramů [10]. Z toho plyne, že celková teoretická produkce vinného réví v mikroregionu bude $10,5 \cdot 10^6$ kilogramů za rok.

e) Odpad ze zahrad

Při výpočtu produkce zahradního odpadu vycházíme z předpokladu, že každý dům má zahradu v průměru o velikosti 400 m² a výnos z jednoho metru čtverečního činí přibližně 0,3 kilogramů zahradního odpadu za jeden rok. Produkce zahradního odpadu bude tedy činit 120 kilogramů na jeden dům a rok. Produkce zahradních odpadů však bude ve skutečnosti nižší. Je to dáno zejména negativním přístupem obyvatel k separaci odpadů, ale také tím, že obyvatelé především ve vesnické zástavbě často kompostují sami na svých zahradách. Z pozorování a z dalších zkušeností vyplývá, že skutečná produkce odpadů ze zahrad může být tedy až o 50 % nižší. Pro daný výpočet tedy zavedeme korekční součinitel 0,5. V tabulce 1 jsou uvedeny obce spádové oblasti a počet domů v každé obci.

Tabulka 1: Počet domů v jednotlivých obcích

Obec	Počet obyvatel	Počet domů
Bavory	407	135
Brod n. Dyjí	486	162
Březí	1562	520
Dobré Pole	405	135
Dolní Věstonice	327	109
Drnholec	1670	501
Horní Věstonice	453	151
Hrabětice	888	296
Ivaň	704	234
Jevišovka	568	189
Klentnice	535	178
Mikulov	7624	1283
Novosedly	1156	346
Nový Přerov	343	114
Pasohlávky	726	242
Perná	764	254
Vlasatice	807	269

Podobnostní vztah pro výpočet produkce zahradního odpadu potom bude:

$$Q_{zahr} = M_{dom} \cdot 120 \cdot 0,5 \quad (6)$$

Q_{HO} množství vyprodukovaného zahradního odpadu v kilogramech za rok
 M_{ob} počet domů v dané obci

Výsledky a diskuse

Na základě uvedených výpočtů lze vypočítat předpokládanou produkci BRKO v rámci mikroregionu, která je zaznamenána v tabulce 2. Podle tabulky 2 teoretická produkce BRKO v mikroregionu Mikulovsko dosahuje přibližně $1,06 \cdot 10^6$ kilogramů za rok. Do tohoto výpočtu je ale nutné také zahrnout odpady z pěstování vinné révy. Zde činí teoretická produkce až $10,5 \cdot 10^6$ kilogramů za rok. Většina vinařů ovšem odpady z vinné révy využívá přímo ve svých vinných sadech, což je z ekonomického, energetického a i z environmentálního hlediska nejvýhodnější. Lze předpokládat, že při zavedení systému třídění BRKO se odpadů z pěstování vinné révy vytřídí minimální množství.

Celková produkce BRKO v mikroregionu, včetně odpadů z pěstování vinné révy, bude tedy pravděpodobně činit maximálně $1,86 \cdot 10^6$ kilogramů za rok. Jedná se ale o **teoretické množství, skutečné množství bude s největší pravděpodobností menší.**

Tabulka 2: Přehled předpokládané produkce BRKO v jednotlivých obcích

Obec	Počet obyvatel	Druh zástavby	Produkce BRKO 10^3 kg za rok				Celkem BRKO v obci 10^3 kg za rok
			KO	Odpad z údržby veřejné zeleně	Hřbitovní odpad	Odpad ze zahrad	
Bavory	407	vesnická	2,40	10,74	1,06	8,14	22,35
Brod n. Dyjí	486	vesnická	2,88	12,83	1,26	9,72	26,70
Březí	1562	vesnická (80 %), vilová (20 %)	13,78	41,24	4,06	31,20	90,28
Dobré Pole	405	vesnická	2,62	10,69	1,05	8,10	22,47
Dolní Věstonice	327	vesnická	2,73	8,63	0,85	6,54	18,76
Drnholec	1670	vesnická (70 %), sídlištní (10 %), vilová (20 %)	15,90	44,09	4,34	30,06	94,39
Horní Věstonice	453	vesnická	3,91	11,96	1,18	9,06	26,11
Hrabětice	888	vesnická	5,88	23,44	2,31	17,76	49,39
Ivaň	704	vesnická	3,41	18,59	1,83	14,04	37,87
Jevišovka	568	vesnická	2,88	15,00	1,48	11,340	30,69
Klentnice	535	vesnická	3,33	14,12	1,39	10,68	29,52
Mikulov	7624	vilová (50 %), sídlištní (50 %)	104,98	201,27	19,82	76,80	402,88
Novosedly	1156	vesnická (70 %), sídlištní (10 %), vilová (20 %)	7,39	30,52	3,01	20,76	61,68
Nový Přerov	343	vesnická	1,46	9,06	0,89	6,84	18,25
Pasohlávky	726	vesnická	3,44	19,17	1,89	14,52	39,02
Perná	764	vesnická	7,74	20,17	1,99	15,24	45,14
Vlasatice	807	vesnická	5,72	21,30	2,10	16,14	45,27
Celkem	19425						1060,74

Díky značnému podílu vesnické zástavby v mikroregionu vzniká poměrně hodně biologicky rozložitelného odpadu ze zahrad, ale také biologicky rozložitelných odpadů z KO.

Pokud to daná lokalita dovoluje, je vhodné tento biologicky rozložitelný materiál zpracovávat přímo na místě vzniku (např. mulčování). Tento způsob zpracování je však vhodný jen pro některé typy veřejné zeleně a jen pro některé obce. Například město Mikulov udržuje i velké plochy parků, kde je tento způsob zpracovávání nevhodný.

Biologický materiál z údržby zeleně je ve všech obcích (mimo Mikulova, Drnholce, Březí a Perné) zhodnocován formou mulčování nebo je materiál zhodnocován místním zemědělským družstvem. V některých obcích je tráva pouze posekána a rozebrána místními obyvateli pro vlastní potřebu. Z environmentálního i ekonomického hlediska je to nejvýhodnější způsob a je vhodné tuto formu udržet a podporovat.

V případě obcí Drnholec, Březí nebo Perná, by bylo vhodné nalézt podobnou formu nakládání s biologicky rozložitelným materiálem z údržby zeleně. To znamená mulčování a ponechání na ploše přirozenému rozkladu. V případě velkého množství by u výše jmenovaných obcí bylo vhodné odvézt tyto materiály na kompostárnu. To platí i u města Mikulov, kde je poměrně velký objem biologicky rozložitelného materiálu a nenašel by zde využití.

Zahradní odpady vznikají ve vilové a vesnické zástavbě. Jejich vznik je podmíněn vegetačním obdobím. Ve vesnické zástavbě se v současnosti značná část těchto odpadů zhodnocuje na vlastním pozemku (domácí kompostování).

Hřbitovní odpad vzniká v každé obci v mikroregionu. Jeho čistota je však velmi problematická. V případě, že by tento odpad měl být zhodnocován na kompostárně, případně v bioplynové stanici, je nutné jej separovat, nejlépe přímo na místě vzniku.

Kompostovatelné odpady zaujímají v KO přibližně 15 %. Lze předpokládat, že se z tohoto objemu vytřídí přibližně třetina. Tento druh odpadu produkují všechny druhy zástaveb. Sídlištní zástavby nemají dosud alternativu, jak vyprodukovaný biologicky rozložitelný odpad odstraňovat než spolu s KO. Alternativou může být sběr a svoz kompostovatelného BRKO z domácností prostřednictvím speciálních nádob, případně doplnit tento druh svozu sezónním svozem pomocí velkoobjemového kontejneru na biologicky rozložitelný odpad.

Závěr

Z výsledků je patrné, že pokud nezapočítáme biologicky rozložitelný odpad z produkce vinného réví, tak na území mikroregionu Mikulovsko lze předpokládat vznik až $1,06 \cdot 10^6$ kilogramů biologicky rozložitelného odpadu za rok. To znamená, že každý obyvatel tohoto mikroregionu by vyprodukoval přibližně 55 kg biologicky rozložitelného odpadu za rok. Jedná se o nezanedbatelné množství materiálu, který se dá účelně využít. Na základě těchto informací lze tedy připravit podklady pro návrh komplexně provázaného systému sběru biologicky rozložitelného odpadu na území mikroregionu Mikulovsko. Avšak velmi důležitým aspektem provozu každého systému tohoto typu je informovanost obyvatel. Vytvoření koncepce pro předávání informací obyvatelům je tedy zásadní záležitostí. Tyto informace by měly například obsahovat druhy materiálů, které je vhodné ukládat do bionádob, kde budou tyto nádoby umístěny, kam tento biologický rozložitelný odpad bude převážěn ke zpracování apod. V současné době je zavádění systému sběru BRO na území mikroregionu v počátečním stadiu. Verifikace predikovaných hodnot s hodnotami reálně naměřenými při svozu biologicky rozložitelného odpadu proběhne v další fázi, kdy dojde k testovacímu provozu daného systému.

Literatura

- [1] HŘEBÍČEK, J., 2009: Prognóza nakládání s biodegradabilním odpadem v ČR do roku 2020. *Biom.cz* [online]. 2009-05-13 [cit. 2010-11-21]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/prognoza-nakladani-s-biodegradabilnim-odpadem-v-cr-do-roku-2020>>. ISSN: 1801-2655.
- [2] CHERUBINI, F., BARGIGLI, S., ULGIATI, S., 2009: Life cycle assessment (LCA) of waste management strategies: Landfilling, sorting plant and incineration. *Energy* 34, 2116 – 2123.

- [3] CHUDÁREK, T., HŘEBÍČEK, J., 2009: Systémy sběru komunálního BRO, předběžné vyhodnocení výsledků separovaného sběru komunálního BRO v lokalitě Tišnov. *Biom.cz* [online]. 2009-07-29 [cit. 2010-09-28]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/system-sberu-komunalniho-rko-predbezne-vyhodnoceni-vysledku-separovaneho-sberu-komunalniho-bro-v-lokalite-tisnov>>. ISSN: 1801-2655.
- [4] GOMES, A. P., MATOS, M. A.M CARVALHO, I. C., 2008: Separate collection of the biodegradable fraction of MSW: An economic assessment. *Waste Management* 28, 1711 – 1719.
- [5] MATZENUEROVÁ, J., PETŘÍK, M., 2010: Pilotní projekty odděleného sběru biologicky rozložitelného komunálního odpadu ve městě Olomouci. *Biom.cz* [online]. 2010-04-05 [cit. 2010-09-28]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/pilotni-projekty-oddeleneho-sberu-biologicky-rozlozitelneho-komunalniho-odpadu-ve-meste-olomouci>>. ISSN: 1801-2655
- [6] Regionální rozvojová agentura Ústeckého kraje, a.s., 2003: Třídění biologicky rozložitelného odpadu – Studie proveditelnosti.
- [7] VÍTĚZ, T., TRÁVNÍČEK, P., SUZOVÁ, J., 2010: Vývojové trendy skladby směsného komunálního odpadu ve městě Brně. [CD-ROM]. In *Technika v agro-potravinářském a odpadovém hospodářství*. s. 90 – 94. ISBN 978-80-213-2079-6.
- [8] Směrnice 1999/31/EC o skládkování odpadů
- [9] ZEMÁNEK, P. a kol., 2010: Biologické odpady a kompostování. VÚZT, Praha. 1. vyd. ISBN 978-80-86884-52-3
- [10] MUŽÍK, O., SCHEUFLER, V., PLÍVA, P., ROY, A., 2006: Kompostování réví vinného s travní hmotou. [Composting of vine cane with grass]. In *Zemědělská technika a biomasa 2006 : Sborník přednášek z mezinárodního semináře s podporou MZe21.11.2006*, Praha. Praha : VÚZT, 2006, č. 4, s. 100 – 102. ISBN 80-86884-15-5.

The collection and treatment system of biodegradable waste in microregion Mikulovsko

^aTomáš Vítěz, ^aZuzana Štachová, ^aPetr Trávníček, ^bTomáš Hlavenka

^a Mendel university in Brno, Department of Agriculture, Food and Environmental Engineering, Zemědělská 1, 613 00 Brno, e-mail: tomas.vitez@mendelu.cz

^b STKO, spol. s r.o., Brněnská 65, 692 01 Mikulov

Summary

The aim of the article is the describing of biodegradable municipal waste prediction in the area of microregion Mikulovsko. The take-away area of this region includes altogether 17 municipalities. In the Czech Republic was not designed any collection and treatment system of biodegradable municipal waste for such a large area as microregion Mikulovsko.

The prediction of biodegradable municipal waste origins plays very important role at the design of collection and the treatment system of biodegradable municipal waste. The next aim of this article is to design the methods, which are universally applicable at designs of another collection and treatments system of biodegradable municipal waste in the Czech Republic.

Keywords: biodegradable municipal waste, collection system of biodegradable waste, microregion Mikulovsko

Modelová anaerobní kofermentace hovězí kejdy s bioodpady z výroby kávových směsí a instantních polévek

Kateřina CHAMRÁDOVÁ, Jiří RUSÍN, Karel OBROUČKA

VŠB-TU Ostrava, Centrum environmentálních technologií-9350, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba

e-mail: katerina.chamradova@vsb.cz, jiri.rusin@vsb.cz, karel.obroucka@vsb.cz

Souhrn

Příspěvek uvádí výsledky laboratorní modelové kofermentace hovězí kejdy s odpadem z výroby porcované kávy, odpadem z výroby kávy s obchodním názvem "3v1" (káva, cukr, smetana), a s odpadem z výroby instantních polévek v reakčním objemu 0,06 m³. Bylo potvrzeno, že zmíněné odpady z potravinářského průmyslu jsou hodnotnými bioplynovými substráty. Nejvyšší měrná produkce CH₄ z 1 kg přivedených organických látek (0,59 m_N³.kg_{VSP}⁻¹) byla naměřena u odpadu z výroby instantních polévek. Tato hodnota odpovídá 10 % hm. odpadu ve vstupní směsi, kdy celková sušina směsi byla z 61 % hm. tvořena sušinou polévek a z 39 % hm. sušinou hovězí kejdy.

Nejnižší měrná produkce CH₄ při 10 % hm. (0,41 m_N³.kg_{VSP}⁻¹) odpovídá odpadu z výroby porcované kávy. Při 20 % hm. kosubstrátu ve vstupní směsi již byly fermentory přetěžovány.

Klíčová slova: bioodpad, hovězí kejda, anaerobní kofermentace, bioplyn, měrná produkce methanu

Úvod

V potravinářském průmyslu vzniká mnoho různých biologicky rozložitelných odpadů, které jsou z velké části ukládány na skládky. Směrnice č. 1999/31/ES o skládkách odpadů¹, ukládá členským státům povinnost, aby množství biologicky rozložitelných odpadů ukládaných na skládky bylo sníženo do roku 2010 na 75 % hmotnosti tohoto druhu odpadu vzniklého v roce 1995, do roku 2013 na 50 % hmotnosti a nejpozději do roku 2020 na 35%.

Přestože Česká republika může ve splnění těchto limitů využít čtyřletý odklad, nevyhne se v budoucnu problémům při plnění požadavků směrnice. Pouze malá část bioodpadů z potravinářských výrob je využívána ke krmivářským účelům, rovněž malá část je používána k výrobě bioplynu. Cílem tohoto příspěvku je upozornit (pomocí výsledků modelových zkoušek) na hodnotu vybraných bioodpadů z potravinářského průmyslu, kterou lze využít při výrobě bioplynu.

Zákon č. 185/2001 Sb., "o odpadech"² jednoznačně určuje, že materiálové využití odpadu má přednost před jiným využitím, například energetickým. Odstraňovat lze odpad, pro který využití nalezeno nebylo. Skládkování je pak až posledním způsobem odstranění odpadu. V případě anaerobní kofermentační výroby bioplynu se jedná o materiálově-energetické využití bioodpadu, přičemž není zcela vždy dopředu zřejmé, zda je metoda pro daný bioodpad výhodnější, než materiálové využití formou kompostu.

Centrum environmentálních technologií VŠB-TU Ostrava řešilo v roce 2010 projekt ev. č. SP 2010161 „Posouzení možností využití potravinářských odpadů k výrobě bioplynu“³. Projekt byl získán v rámci specifického vysokoškolského výzkumu. Pro fyzikální modelové zkoušky mezofilní jednostupňové anaerobní kofermentace s hovězí kejdou byly získány různé bioodpady z potravinářských výrob.

V tomto příspěvku jsou diskutovány modelové kofermentace tří vybraných bioodpadů:

- **odpad z výroby porcované kávy** z podniku Kraft foods ČR, s.r.o.
- **odpad z výroby kávovinové směsi** "3v1" (káva, cukr, smetana) z podniku Kraft foods ČR, s.r.o.
- **odpad z výroby instantních polévek** z podniku Vitana, a.s. Byšice.

Původci odpadů je zařadili pod katalogové číslo 02 03 04 – Suroviny nevhodné ke spotřebě nebo zpracování. Každého z uvedených odpadů vzniká měsíčně v podniku cca 80 až 100 tun, přičemž z malé části jsou různými způsoby využívány (např. zkrmovány), ale z velké části jsou skládkovány.



Obrázek 1: Odpad z výroby kávy "3 v 1"



Obrázek 2: Odpad z výroby porcované kávy



Obrázek 3: Odpad z výroby instantních polévek

Experimentální část

Pro ověření vhodnosti zmíněných bioodpadů ke kofermentační výrobě bioplynu byly použity modelové fermentory, každý o reakčním objemu $0,06 \text{ m}^3$. Modely byly konstruovány takovým způsobem, aby při laboratorním výzkumu nebyly vyloučeny obdobné technologické problémy, ke kterým dochází u skutečných fermentorů bioplynových stanic (určitá distribuce teploty po výšce fermentoru, výskyt "mrtvých objemů" a tvorba krusty u hladiny a kalových usazenin u dna).

Kofermentační procesy probíhaly kontinuálně při teplotě 40°C a nepřetržitém míchání (lopatkami s cca 25 ot.min^{-1}). Každá modelová zkouška byla započata "zpracováním" fermentoru na hovězí kejdu z Mléčné farmy v Pustějově⁴ (cca 14 dnů kultivace bez dávkování + 14 dnů dávkování $1,0 \text{ dm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ hovězí kejdy). Po ustálení produkce bioplynu a sušiny digestátu bylo započato pravidelné dávkování vstupní směsi obsahující 90 % hm. hovězí kejdy a 10 % hm. kosubstrátu v pracovních dnech. Takto byl proces veden po dobu 60 dnů. Poté byl podíl bioodpadu zvýšen na 20 % hm.

Odpady z výroby kávy nebyly před kofermentací upravovány, odpad z výroby instantních polévek byl homogenizován laboratorním nožovým mlýnem Testchem (byly podrceny zejména větší kousky sušené zeleniny). Vstupní směsi hovězí kejdy s bioodpadem byly připraveny vždy v zásobním množství na 5 dnů, během nichž docházelo (při laboratorní teplotě $24 \pm 2^\circ\text{C}$) k částečné hydrolyze a acidifikaci.

Měření produkce bioplynu bylo prováděno pomocí bubnových laboratorních plynoměrů. Složení bioplynu (zejména obsah CH_4) bylo měřeno v pracovních dnech přenosným IČ analyzátozem (před dávkováním vstupní směsi), a občasné ověřováno plynovou chromatografií. Průběžně byly kontrolovány parametry digestátu (obsah celkové sušiny, organické sušiny, sumy nižších mastných kyselin, CHSK_{Cr} , $\text{KNK}_{4,5}$, pH). Po ukončení kofermentace konkrétní vstupní směsi bylo podrobněji analyzováno chemické složení digestátu. Byly vypočteny průměrné hodnoty parametrů charakterizujících vstupní směs, digestát, bioplyn a samotný anaerobní proces v daném kofermentační období.

U vstupních směsí a digestátů byla stanovena celková sušina TS (termogravimetricky sušením při 105°C), organická sušina VS (termogravimetricky spalováním při 800°C , ztráta žíháním ZZ (při 550°C), pH (potenciometricky), CHSK_{Cr} (dichromanovou metodou). Kofermentační proces byl charakterizován průměrným objemovým zatížením reakčního prostoru organickými látkami (Z), teoretickou hydraulickou dobou zdržení (HRT v rozmezí 83 – 90 dnů) a procentem odstraněných organických látek (průměrně vyšlo 80 – 85 %).

Produkce metanu byly vypočteny vzhledem k jednomu dni kontinuálního procesu; vzhledem k hmotnostní jednotce přivedené organické sušiny vstupní směsi i samotného kosubstrátu.

Výsledky

V tabulce 1 jsou uvedeny průměrné hodnoty analyticky stanovených parametrů referenčního substrátu (hovězí kejdy) a tří testovaných kosubstrátů (bioodpadů z potravinářského průmyslu).

Tabulka 1 Parametry modelových kosubstrátů

Ukazatel	Značka, jednotka	Hovězí kejda	Odpad z výroby kávy 3v1	Odpad z výroby porcované kávy	Odpad z výroby instantních polévek
Sušina celková	TS, % hm.vzorku	7,9	95,1	95,1	93,8
Ztráta žiháním	ZŽ, % sušiny	78,5	96,8	94,4	90,7
Celkový organický uhlík	TOC, % sušiny	36,4	44,1	51,3	43,2
Celkový uhlík	TC, % sušiny	36,5	44,2	51,4	43,3
pH	–	7,0	–	–	–
Lipidy	LIP, % sušiny	3,5	1,89	15,0	11,3
Škrob	A, % sušiny	0,20	35,3	0,60	35,9
Vláknina	CF, % sušiny	0,55	0,19	16,0	2,73
Dusík celkový	TN, % sušiny	2,92	1,02	2,48	1,73
Dusík amoniakální	N _{NH4+} , % sušiny	0,50	0,09	0,13	0,10
Dusík dusičnanový	N _{NO3-} , % sušiny	0,04	0,05	0,07	0,02
Fosfor	P _c , % sušiny	1,04	0,41	0,16	0,22
Vápník	Ca, % sušiny	0,95	0,11	0,16	0,15
Draslík	K, % sušiny	0,54	0,91	1,85	0,65
Hořčík	Mg, % sušiny	0,54	0,07	0,22	0,07
Síra celková	S _c , % sušiny sušiny	0,44	0,07	0,10	0,10
Poměr TC:TN v sušině	–	12,5	43,3	20,7	25,0

Pozn: Obsah vlákniny u odpadu z výroby porcované kávy je dán přítomností papírových sáčků.

V tabulce 2 jsou uvedeny hlavní parametry modelových vstupních směsí připravených smísením hovězí kejdy s 10 % hm. nebo 20 % hm. bioodpadu.

Tabulka 2 Parametry modelových vstupních směsí

Ukazatel	Značka, jednotka	90 % hm hovězí kejda + 10 % hm. odpad z výroby kávy 3v1	90 %hm. hovězí kejda + 10 % hm. odpad z výroby porcované kávy	90 % hm. hovězí kejda + 10 % hm. odpad z výroby instantních polévek	80 % hm. hovězí kejda + 20 % hm. odpad z výroby kávy 3v1	80 % hm. hovězí kejda + 20 % hm. odpad z výroby porcované kávy	80 % hm. hovězí kejda + 20 % hm. odpad z výroby instantních polévek
Sušina celková	TS, % hm.	13,6	14,2	13,1	25,5	24,0	23,3
Ztráta žiháním	ZŽ, % sušiny	88,0	87,8	83,7	92,5	91,8	83,3
Celkový organický uhlík	TOC, % sušiny	44,5	45,4	37,3	40,6	50,7	39,0
Celkový uhlík	TC, % sušiny	44,6	45,4	37,3	40,7	50,8	39,4
pH	–	5,4	5,1	4,3	6,8	6,8	5,9
Lipidy	LIP, % sušiny	0,50	10,3	11,3	0,41	11,5	14,4
Škrob	A, % sušiny	23,5	0,97	12,0	27,8	1,17	25,1
Vláknina	CF, % sušiny	1,46	13,2	10,8	3,16	12,6	17,2
Dusík celkový	TN, % sušiny	2,78	3,67	3,28	1,76	3,04	0,80
Dusík amoniakální	N _{NH4+} , % sušiny	2,20	0,15	1,12	0,70	0,65	0,69
Dusík dusičnanový	N _{NO3-} , % sušiny	0,42	0,39	0,12	0,22	0,17	0,044
Fosfor	P _c , % sušiny	0,68	0,48	0,58	0,61	0,32	0,38
Vápník	Ca, % sušiny	1,21	1,14	1,29	0,64	0,96	0,67
Draslík	K, % sušiny	2,34	2,98	2,08	1,34	2,83	0,88
Hořčík	Mg, % sušiny	0,50	0,59	0,51	0,27	0,55	0,17
Síra celková	S _c , % sušiny	0,15	0,24	0,22	0,28	0,39	0,16
Poměr TC:TN v sušině	TS, % hm.	16,0	12,4	11,4	23,13	16,07	49,25

Tabulka 3 uvádí procesní parametry (celkovou sušinu ve fermentoru, hydraulickou dobu zdržení, zatížení fermentoru organickými látkami, dny procesu, podíl organických látek kosubstrátu po přepočtu organických látek vstupní směsi a měrnou produkci metanu směsi a z kosubstrátu.

Tabulka 3 Procesní parametry a měrná produkce metanu

	Ts	HRT	Z		K _{VS}	M _{VSP}	CM _{VSP}
	Obsah celkové sušiny ve fermentoru	Teoretická hydraulická doba zdržení	Zatížení fermentoru organickými látkami	Dny rocesu	Podíl VS kosubstrátu na VS směsi	Měrná produkce metanu (na přivedené o.l.)	Měrná produkce metanu samotného kosubstrátu (na přivedené o.l.)
	% hm.	d	kg _{VS} .m ⁻³ .d ⁻¹	d	–	m _N ³ .kg _{VSP} ⁻¹	m _N ³ .kg _{VSP} ⁻¹
100% REFERENČNÍ HOVĚZÍ KEJDA	4,9	69	1,03	500	0	–	0,36
Podíl kosubstrátu uveden v % hm.							
10 % odpad z výroby kávy 3v1	3,3	89	1,49	60	63,03	0,43	0,47
10 % odpad z výroby porcované kávy	3,1	89	1,39	60	62,44	0,39	0,41
10 % odpad z výroby instantních polévek	3,9	90	1,14	60	61,17	0,50	0,59
20 % odpad z výroby kávy 3v1	5,3	85	2,77	60	79,00	0,41	0,42
20 % odpad z výroby porcované kávy	7,1	85	2,61	60	78,91	0,31	0,30
20 % odpad z výroby instantních polévek	5,3	83	2,21	60	78,73	0,44	0,46

Modelová kofermentace odpadu z výroby kávy 3v1

Do fermentoru zapracovaného na hovězí kejdu byla dávkována vstupní směs 90 % hm. hovězí kejdy s 10 % hm. odpadu z výroby kávy 3v1 (směs kávy, cukru a sušeného mléka). Směs o měrné hmotnosti 1031 kg.m⁻³ a pH 5,1 obsahovala 14,3 % hm. celkové sušiny. Při průměrném zatížení fermentoru organickými látkami 1,49 kg_{VS}.m⁻³.d⁻¹ a průměrné době zdržení 89 dnů bylo produkováno 63 dm_N³.d⁻¹ surového bioplynu, respektive 40 dm_N³.d⁻¹ metanu. Produkce metanu vztažená na hmotnostní jednotku přivedených organických látek vyšla průměrně 0,43 m_N³.kg_{VSP}⁻¹. Rozdíl obsahu organických látek ve vstupní směsi a v digestátu byl v tomto období zjištěn průměrně 10,6 % hm. vzorku, z čehož vychází účinnost odstranění organických látek anaerobním procesem 82 %. Obsah sulfanu v bioplynu nepřesáhl 200 ppm. Poté byl podíl odpadu z výroby kávy 3in1 navýšen na 20% hm. Při zatížení 2,77 kg_{VS}.m⁻³.d⁻¹ a hydraulické době zdržení 85 dnů bylo produkováno 98 dm_N³.d⁻¹ bioplynu, respektive 68 dm_N³.d⁻¹ metanu. Graficky je průběh zkoušky znázorněn na obrázku 4.

Modelová kofermentace odpadu z výroby porcované kávy

Po počáteční fázi zapracování na hovězí kejdu byla kofermentována vstupní směs 90 % hm. hovězí kejdy s odpadem z výroby porcované kávy. Směs o měrné hmotnosti 1032 kg.m⁻³ a pH 6,1 obsahovala 13,6 % hm. celkové sušiny. Při průměrném zatížení fermentoru organickými látkami 1,39 kg_{VS}.m⁻³.d⁻¹ a průměrné době zdržení 89 dnů bylo produkováno 52 dm_N³.d⁻¹ bioplynu, respektive 33 dm_N³.d⁻¹ metanu. Rozdíl obsahu organických látek ve vstupní směsi a v digestátu byl průměrně 9,8 % hm. vzorku, z čehož vychází účinnost odstranění organických látek anaerobním procesem 81%.

Podíl odpadu z výroby kávy ve vstupní směsi s hovězí kejdou byl navýšen na 20 % hm. Zatížení fermentoru vzrostlo na 2,61 kg_{VS}.m⁻³.d⁻¹ a hydraulické době zdržení 85 dnů bylo produkováno 77 dm_N³.d⁻¹ bioplynu respektive, 49 dm_N³.d⁻¹ metanu. Graficky je průběh zkoušky znázorněn na obrázku 5.

Modelová kofermentace odpadu z výroby instantních polévek

U této kofermentační zkoušky byl fermentor zapracován podstatně kvalitněji (po dobu 50 dnů), neboť došlo k neočekávanému zdržení dodávky bioodpadu. Poté byla dávkována vstupní směs 90 % hm. hovězí kejdy s 10% hm. odpadem z výroby instantních polévek. Při průměrném zatížení fermentoru organickými látkami 1,14 kg_{VS}.m⁻³.d⁻¹ a průměrné době zdržení 90 dnů bylo produkováno 57 dm_N³.d⁻¹ bioplynu, respektive 34 dm_N³.d⁻¹ metanu. Rozdíl obsahu organických látek ve vstupní směsi a v digestátu

byl v tomto období zjištěn průměrně 6,1 % hm. vzorku, z čehož vychází účinnost odstranění organických látek anaerobním procesem 71 %. Obsah sulfanu v bioplynu nepřesáhl 500 ppm.

Dále byl podíl odpadních polévek vstupní směsi s hovězí kejdou navýšen na 20 % hm. Měrná hmotnost vstupní směsi byla průměrně $1031 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, pH 4,2, celková sušina 19 % hm. Měrné zatížení fermentoru vzrostlo na $2,21 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, hydraulická doba zdržení 83 dnů.

Průměrně bylo v tomto sledovaném období kofermentace produkováno $98 \text{ dm}_N^3 \cdot \text{d}^{-1}$ bioplynu, respektive $34 \text{ dm}_N^3 \cdot \text{d}^{-1}$ metanu. Vzhledem k výborným produkcím byla dále dávkována vstupní směs 20 % hm. odpadních polévek s 80 % hm. čisté vody na sušinu 13,1 % hm. Hovězí kejda tedy byla zcela vynechána. Při zatížení $1,42 \text{ kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$ organických látek byl proces kofermentace sledován 60 dnů. Během tohoto období bylo produkováno $77 \text{ dm}_N^3 \cdot \text{d}^{-1}$ bioplynu, respektive $48 \text{ dm}_N^3 \cdot \text{d}^{-1}$ metanu. Graficky je průběh zkoušky znázorněn na obrázku 6.

Doba sledování kratší než doba zdržení substrátu ve fermentoru byla dána časovými dispozicemi projektu³.

Diskuse výsledků

Jak je vidět z tabulky 1 všechny tři testované bioodpady obsahovaly minimální obsah popelovin. Nejvyšší ztrátu žíháním 97 % měl odpad z výroby kávy 3v1, ale nejvyšší obsah organického uhlíku (51 %) měl odpad z výroby porcované kávy. Odpad z výroby porcované kávy obsahoval (15 %) lipidů, ale zároveň (16 %) vlákniny zejména z papírových sáčků na úkor obsahu škrobu. Obsahem dusíku, fosforu a dalších nutrientů se odpady nelišily.

Přídavek 10 % hm. bioodpadu k hovězí kejdě znamenal navýšení celkové sušiny z cca 8 na 14 %. Rozdíly pH vstupních směsí se neodrazily na průměrném pH ve fermentorech, které bylo 7,8 – 8.

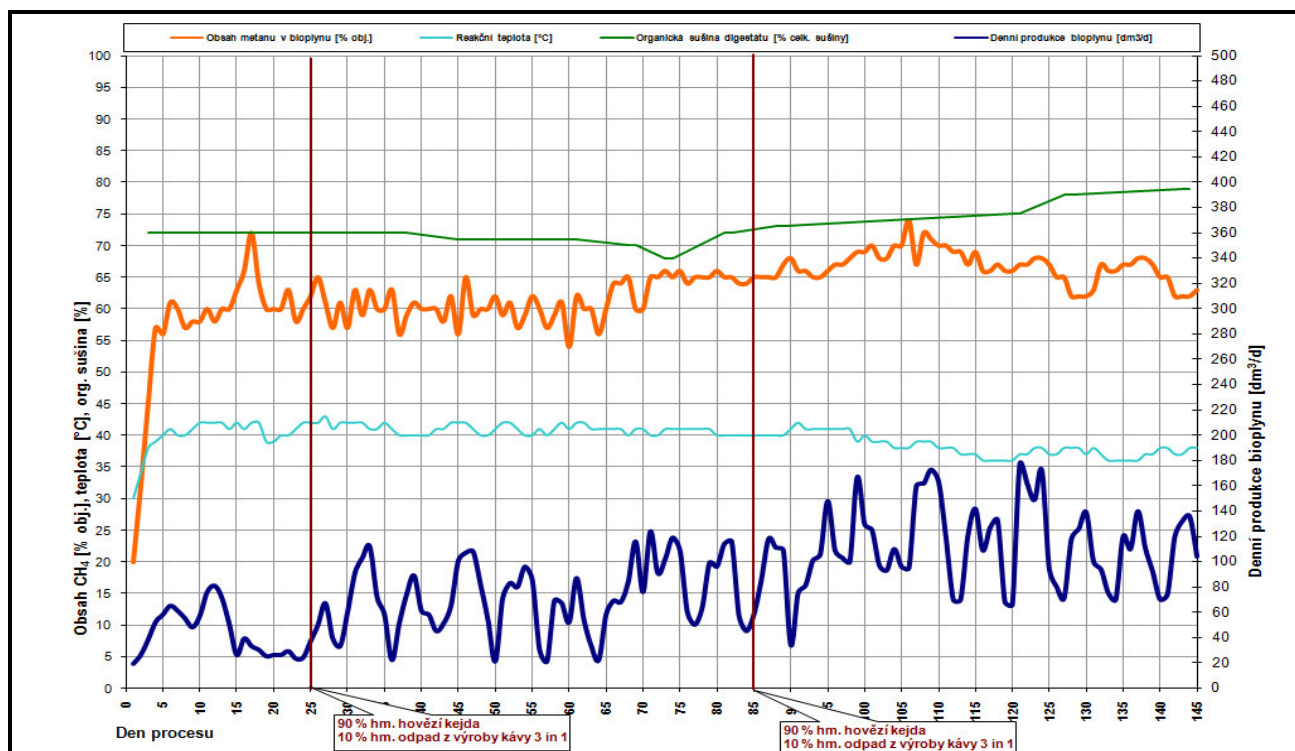
Z pohledu měrné produkce metanu ze vstupní směsi (produkce vzhledem k hmotnostní jednotce přivedených organických látek (viz tabulka 3) se jako nejhodnotnější ukázala být vstupní směs obsahující 10 % hm. odpadu z výroby instantních polévek. Měrná produkce metanu byla $0,50 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSp}}^{-1}$. Při 20 % hm. kosubstrátu byly měrné produkce vždy nižší, přestože poměr C:N byl blíže optimu. Modelové fermentory byly evidentně přetěžovány. Nejnižší měrná produkce metanu ($0,31 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSp}}^{-1}$) byla zjištěná u směsi hovězí kejdy s 20 % hm. odpadu z výroby porcované kávy.

Z pohledu substrátové měrné produkce metanu se jako nejhodnotnější ukázal odpad z výroby instantních polévek. Měrná produkce metanu byla $0,59 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSp}}^{-1}$. Nižší produkce metanu $0,47 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSp}}^{-1}$ byla u kosubstrátu odpadu z výroby kávy 3v1. V literatuře jsme nenalezli žádné odkazy o kofermentaci odpadů z výroby kávy. Prabhudessai a kol.⁵ uvádí, že přídavkem cca 150 ppm kofeinu do směšného odpadu z jídelny bylo možno významně urychlit tvorbu bioplynu při laboratorní fermentaci.

Provedené kontinuální modelové zkoušky potvrdily vhodnost odpadů z výroby kávovinových směsí a odpadu z výroby instantních polévek k výrobě bioplynu.

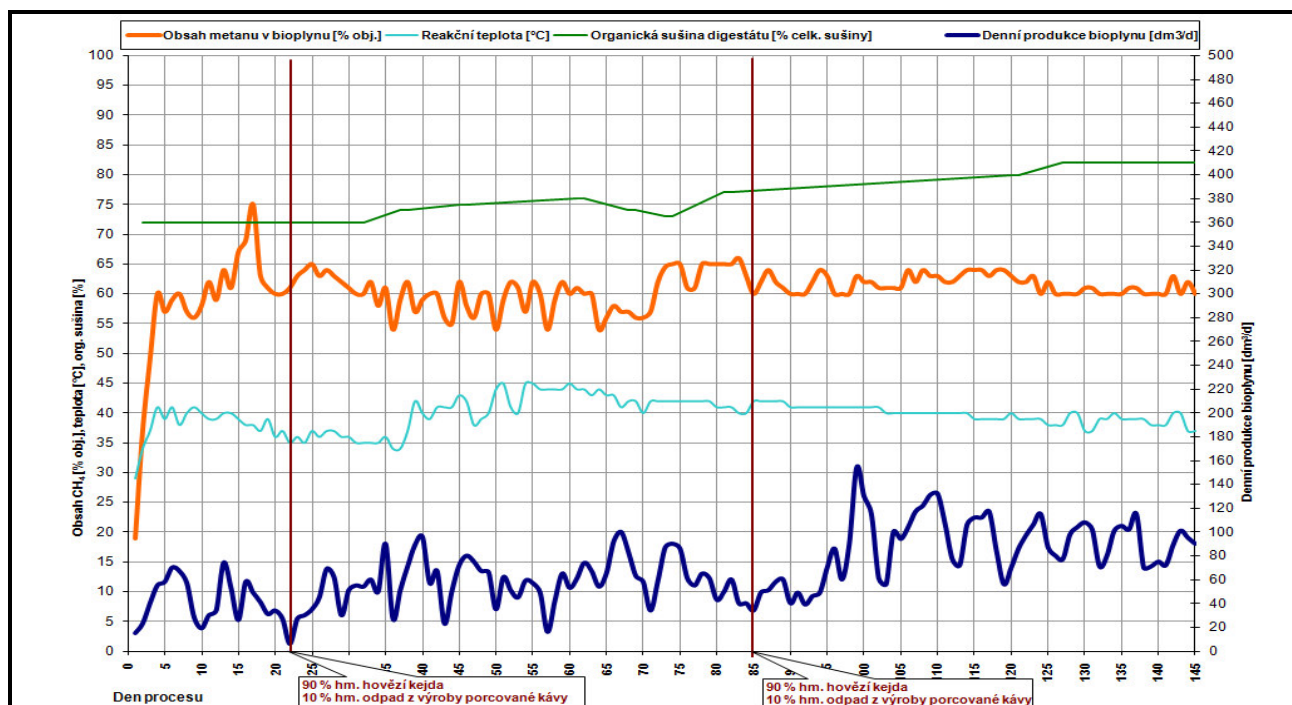
Vlastnosti digestátů

Analýza vzorků modelových digestátů (tekutých zbytků z modelových procesů) potvrdila vhodnost těchto materiálů ke hnojení na zemědělských pozemcích dle vyhlášky MZe č. 271/2009 Sb.⁵ Modelové digestáty z 10 % a 20 % hm. podílu kosubstrátu ve vstupní směsi s hovězí kejdou obsahovaly 71 – 80 % hm. spalitelných látek v sušině a 6,0 až 11,0 % hm. celkového dusíku v sušině při pH nejčastěji 7,8 až 8,0. Nejvyšší obsah dusíku i fosforu byl v digestátu z kofermentace odpadů z výroby kávovinových směsí. Obsah dusíku v digestátu z kofermentace odpadu 10 % hm. instantních polévek s hovězí kejdou 4,7 % hm. Rozbory vzorků kosubstrátů potvrdily předpoklad, že neobsahují významný podíl rizikových prvků (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn). Nízké koncentrace rizikových prvků byly proto naměřeny i v modelových digestátech. Problematickým prvkem byla pouze měď, která se do digestátů dostala z hovězí kejdy obsahující oplachy kopyt hovězího dobytka skalici modrou. *Podrobnější informace o digestátech budou uvedeny v samostatném článku.*

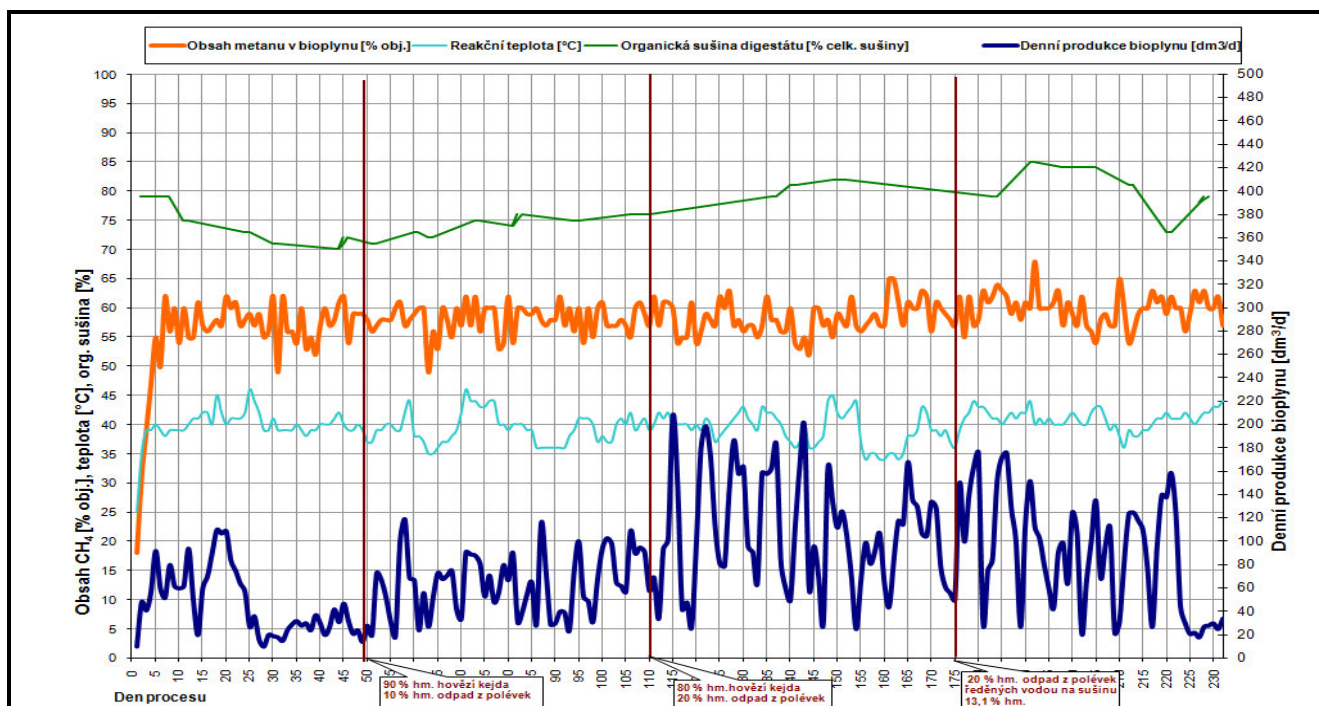


Obrázek 4 Grafický záznam modelové kofermentace odpadu z výroby kávy 3v1

Pozn: Pravidelně se opakující výchyly produkce bioplynu, byly způsobeny zejména vynechání dávky vstupní směsi o víkendech.



Obrázek 5 Grafický záznam modelové kofermentace odpadu z výroby porcované kávy



Obrázek 6 Grafický záznam modelové kofermentace odpadu z výroby instantních polévek

Závěr

Cílem příspěvku bylo porovnání výsledků modelové kofermentace hovězí kejdy s odpady z výroby kávy a instantních polévek. Tyto odpady jsou v současné době zejména ukládány na skládky. Všechny tři testované bioodpady jsou spolu s hovězí kejdou velmi dobře rozložitelné jednostupňovým anaerobním procesem při zatížení fermentoru organickými látkami v rozmezí 1,2 až 2,7 $\text{kg}_{\text{VS}} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{d}^{-1}$, při době zdržení 85 až 90 dnů. Přestože námi prováděné experimenty trvaly pouze 60 dnů, obsah organických látek vstupní směsi byl snížen průměrně o 80 %. Nejvyšší měrná produkce CH_4 z 1 kg přivedených organických látek ($0,59 \text{ m}_\text{N}^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSP}}^{-1}$) byla naměřena u odpadu z výroby instantních polévek. Tato hodnota odpovídá 10 % hm. odpadu ve vstupní směsi, kdy celková sušina směsi byla z 61 % hm. tvořena sušinou polévek a z 39 % hm. sušinou hovězí kejdy. Nejnižší měrná produkce CH_4 při 10 % hm. ($0,41 \text{ m}_\text{N}^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSP}}^{-1}$) odpovídá odpadu z výroby porcované kávy. Při 20 % hm. kosubstrátu ve vstupní směsi již byly fermentory přetěžovány. Z pohledu produkce kvalitního výhřevného bioplynu lze podnikům Kraft foods ČR, s.r.o. a Vitana, a.s. Byšice doporučit anaerobní zpracování těchto odpadů. Analýzy vzorků digestátů potvrdily vhodnost těchto materiálů pro případné hnojení na zemědělských pozemcích (z pohledu obsahu živin a rizikových prvků).

Literatura

- [1] Směrnice č. 1999/31/ES o skládkách odpadů
- [2] Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů (úplné znění). Sbírka zákonů ČR, částka 71, ročník 2001.
- [3] Chamrádová, K a kol. Závěrečná zpráva v rámci řešení projektu ev. č. SP 2010161 specifického vysokoškolského výzkumu v roce 2010 „Posouzení možností využití potravinářských odpadů k výrobě bioplynu“. Centrum environmentálních technologií VŠB-TUO, Ostrava prosinec 2010.
- [4] Obroučka K., Rusín J., Chamrádová K.: Modelové studie anaerobní kofermentace hovězí kejdy. *Waste fórum 2010*, www.WasteForum.cz, č. 1, str. 51 – 57. České ekologické manažerské centrum 2010. ISSN: 1804-0195.
- [5] Prabhudessai, V., Ganguiy, A., Mutnury, S.: Effect of caffeine and saponin on anaerobic digestion of food waste, *Annals of Microbiology*, 2009, Volume 59, Number 4, Pages 643 – 648.
- [6] Vyhláška č. 271/2009 Sb., kterou se mění vyhláška Ministerstva zemědělství č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva, ve znění pozdějších předpisů. Sbírka zákonů České republiky, částka 82, ročník 2009.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl v rámci řešení specifického vysokoškolského výzkumu s ev. č. SP 2010161 „Posouzení možností využití potravinářských odpadů k výrobě bioplynu“ a za podpory EU v rámci řešení projektu č. CZ.1.05/2.1.00/03.0100 s názvem „Institut environmentálních technologií“.

Model anaerobic co-fermentation cattle slurry with biowaste of waste from production of coffee mixes and instant soups

Katerina CHAMRADOVA, Jiri RUSIN, Karel OBROUCKA

VSB-TU Ostrava, Centre of Environmental Technologies – 9350, 17. listopadu 15,
708 33 Ostrava-Poruba,

e-mail: katerina.chamradova@vsb.cz, jiri.rusin@vsb.cz, karel.obroucka@vsb.cz

Abstract

The paper presents the results of laboratory model co-fermentation of cattle slurry with waste from the production of bags of coffee, waste from the coffee "3in1" production (coffee, sugar, cream) and waste from the manufacture of instant soups in reaction volume of 0.06 cubic meters. It was confirmed that these wastes from the food industry are valuable biogas substrates. The highest specific methane production off 1 kg of input organic compounds ($0.59 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSP}}^{-1}$) was measured in the waste from the production of instant soups. This value corresponds to 10 % wt. waste in the input mix when the total solids consisted of 61 % wt. of total solids from waste from the production of instant soups and 39 % wt. of total solids from cattle slurry. The lowest specific methane production of 10 % wt. ($0.41 \text{ m}_N^3 \cdot \text{kg}_{\text{VSP}}^{-1}$) corresponds to the waste from the production of bags of coffee. At 20 % wt. co-substrate in the input mix fermenter have been overloaded.

Keywords: biowaste, cattle slurry, anaerobic co-fermentation, biogas, specific methane production

Parametry digestátů z laboratorní anaerobní kofermentace hovězí kejdy s 10 % hm. různých bioodpadů z potravinářského průmyslu

Jiří RUSÍN, Kateřina CHAMRÁDOVÁ, Karel OBROUČKA

VŠB-TU Ostrava, Centrum environmentálních technologií – 9350, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava-Poruba,

e-mail: jiri.rusin@vsb.cz, katerina.chamradova@vsb.cz, karel.obroucka@vsb.cz

Souhrn

Článek shrnuje poznatky o digestátech z laboratorní mezofilní kofermentace hovězí kejdy s 10 různými biologicky rozložitelnými odpady z potravinářského průmyslu. Všechny modelové digestáty měly obsah sušiny cca 5 % hm. a složení vhodné pro hnojení zemědělské půdy. Nejvyšší obsah organických látek (80 % hm. sušiny) byl zjištěn v digestátu z kofermentace hovězí kejdy s 10 % hm. odpadního tukového těsta z výroby cukrovinek. Nejvyšší obsah celkového dusíku (9,8 % hm.), fosforu (1,8 % hm.), vápníku (4,7 % hm.), draslíku (8,3 % hm.) a hořčíku (2,0 % hm.) byl zjištěn v digestátu z kofermentace hovězí kejdy s 10 % hm. odpadu z výroby kávové směsi "3 in 1".

Obsah rizikových prvků byl ve všech digestátech minimální, pouze obsah mědi u všech vzorků překračoval limit pro použití na zemědělské půdě. Zdrojem mědi byla desinfekce (CuSO_4), která se dostala do hovězí kejdy.

Klíčová slova: bioodpad, hovězí kejda, anaerobní kofermentace, digestát, hnojení, těžké kovy

Úvod

Centrum environmentálních technologií VŠB-TU Ostrava ve spolupráci s firmou VÍTKOVICE POWER ENGINEERING, a.s. řešilo v letech 2007 – 2010 projekt získaný ve veřejné soutěži IMPULS vyhlášené Ministerstvem průmyslu a obchodu ČR. Projekt s evidenčním číslem FI-IM4/215¹ byl zaměřen na výzkum a vývoj nových technologií kofermentace zemědělských odpadů a dalších biogenních materiálů s cílem zvýšení energetické a ekonomické efektivity procesu. V první etapě projektu proběhlo laboratorní fyzikální modelování jednostupňové mezofilní (40 °C) anaerobní kofermentace hovězí kejdy s biologicky rozložitelnými substráty např. ze zemědělství, vedlejšími produkty z potravinářského průmyslu (například z výroby cukrovinek, z lihovarů, z pivovarů, apod.) a jiných odvětví průmyslu. Hlavním cílem výzkumu bylo nalezení vhodných reakčních podmínek pro efektivní výrobu bioplynu. Dalším cílem byla dokumentace hlavních parametrů resultujících modelových digestátů.

Provedena byla referenční zkouška – anaerobní fermentace hovězí kejdy při průměrném zatížení fermentoru 1,0 kg organických látek na 1 m³ reakčního prostoru za den, průměrné době zdržení 69 dnů a době trvání 500 dnů². Referenční hovězí kejda byla získávána z jediného zdroje (mléčné farmy Zemspol Studénka, a.s. v Pustějově). Byla stanovena měrná produkce bioplynu a metanu z hovězí kejdy při průměrně 43%ní míře odstranění organických látek. Následně byla provedena série zkoušek kofermentačních, kdy 10 % hm. denní dávky hovězí kejdy bylo nahrazeno testovaným kosubstrátem (bioodpadem z potravinářského průmyslu)^{3,4,5}.

Experimentální část

Z každého kontinuálně provozovaného modelového fermentoru o reakčním objemu 0,06 m³ byly v průběhu kofermentace probíhající minimálně 60 dnů odebírány vzorky digestátů (dvakrát týdně 100 cm³) výpustním ventilem umístěným 4 cm nad dnem. U těchto vzorků bylo v laboratoři CET kontrolováno pH (potenciometricky), celková sušina TS (termogravimetricky sušením při 105 °C), organická sušina VS (termogravimetricky spalováním při 800 °C) a orientačně i CHSK (dichromanovou metodou). Před ukončením dané kofermentační zkoušky byly odebrány 1 až 2 vzorky (1000 cm³) pro podrobnou analýzu externí laboratoří.

U těchto vzorků digestátů byly ověřovány parametry pH, sušina, ztráta žíháním (550 °C), CHSK_{Cr} a navíc i rizikové prvky As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn, Mo (atomovou absorpční spektroskopií) a celkový dusík TN (po mineralizaci), celkový fosfor TP (spektrofotometricky) ve vztahu k potenciálnímu použití na zemědělské půdě. Rovněž byly sledovány indikátorové mikroorganismy Salmonela, termotolerantní koliformní bakterie, Enterokoky, psychofilní, mezofilní a termofilní mikroorganismy (kultivačními testy), tyto však nejsou předmětem tohoto příspěvku. Od měření koncentrací rizikových látek jako jsou PCB a AOX bylo v rámci projektu upuštěno z důvodu menší pravděpodobnosti výskytu a finanční náročnosti stanovení.

Výsledky

V tabulce 1 je uvedeno 10 kosubstrátů – bioodpadů respektive surovin nevhodných ke spotřebě nebo zpracování z potravinářského průmyslu (katalogová čísla 02 03 04 a 02 06 01), které byly v množství 10 % hm. kofermentovány s hovězí kejdou. Jsou zde uvedeny hlavní parametry modelových anaerobních procesů (zatížení fermentoru organickými látkami při teoretické hydraulické době zdržení).

Tabulka 1: Kosubstráty použité při modelových kofermentačních zkouškách

Kosubstrát	Odpadní škrob z výroby žele	Odpadní oplatková hmota	Odpadní těsto směsné	Odpad z výroby instantních polévek	Odpad z výroby ochucovadel typu Maggi	Odpad z výroby kávy 3 v 1	Odpad z výroby porcované kávy	Odpad z výroby bramborových lupínků	Odpadní (suché) pečivo z prodejny	Biskvitová moučka EKPO standardní	Hovězí kejda
Zdroj kosubstrátu	Opávia – LU s. r. o. Opava			Vitana a. s. Byšice		Nestlé Česko s. r. o. závod Sfinx Holešov		INTERSNACK a. s. Choustník	INTERSPAR a. s. prodejna Ostrava Poruba	Cervus s.r.o. Olomouc	Zemspol Studénka a. s. mléčná farma Pustějov
Podíl kosubstrátu ve vstupní směsi	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	10%	100%
Zatížení fermentoru organickými látkami kg _{vs} .m ³ .d ⁻¹	1,474	1,558	1,337	1,140	0,893	1,484	1,394	1,648	1,222	1,309	1,032
Teoretická hydraulická doba zdržení d	84	86	90	90	86	89	89	85	86	87	69

V tabulce 2 jsou uvedeny základní analytické stanovené parametry 11 modelových digestátů. Digestáty jsou označeny dle použitého kosubstrátu (v souladu s tabulkou 1). Kompletní protokoly o analýzách digestátů jsou uvedeny v přílohách závěrečných zpráv o řešení projektu^{1,5}. V tabulce 3 jsou uvedeny obsahy rizikových prvků ("těžkých kovů") v modelových digestátech.

Tabulka 2: Základní parametry a obsahy živin v modelových digestátech

Kosubstrát použitý při modelové kofermentační zkoušce	Odpadní škrob z výroby želé	Odpadní oplatková hmota	Odpadní těsto směsné	Odpad z výroby instantních polévek	Odpad z výroby ochucovadel typu Maggi	Odpad z výroby kávy 3 v 1	Odpad z výroby porcované kávy	Odpad z výroby bramborových lupínků	Odpadní (suché) pečivo z prodejny	Biskvitová moučka EKPO standardní	Hovězí kejda
Sušina celková, TS, % hm. vzorku	4,9	4,8	4,9	5,3	5,8	4,2	4,7	5,0	5,0	4,7	5,1
Spalitelné látky, ZŽ, % sušiny	77,6	79,6	78,9	66,5	72,9	66,7	70,1	75,9	70,6	74,7	72,0
Celkový org. uhlík, TOC, % sušiny	30,8	39,3	37,3	31,7	35,4	36,9	40,5	33,6	31,0	34,4	36,8
Celkový uhlík, TC, % sušiny	31,0	40,2	37,8	32,4	36,9	37,1	40,6	33,9	31,4	35,5	46,1
Chem. spotř. O ₂ , CHSK _{Cr} , mg.dm ⁻³	26000	41000	27000	53000	53000	48100	69000	40000	51000	23000	32000
pH	7,5	8,0	7,8	7,8	7,8	8,2	8,0	7,7	7,9	8,0	8,2
Lipidy, L, % sušiny	0,9	1,7	1,6	1,8	1,9	1,2	1,6	2,5	1,8	1,6	2,1
Škrob, A, % sušiny	1,0	1,4	1,4	0,9	0,2	1,4	0,6	1,1	1,1	1,2	0,4
Vláknina, V, % sušiny	15,8	16,3	10,6	9,6	8,0	4,9	6,6	17,4	9,6	12,8	4,7
Dusík celkový, TN, % sušiny	6,7	8,7	7,6	4,7	4,2	9,8	9,1	7,6	4,2	7,8	8,7
Dusík amon., N _{NH4+} , % sušiny	4,1	5,4	5,5	3,7	4,0	5,1	4,7	5,2	3,6	5,1	3,8
Fosfor, P _c , % sušiny	0,7	0,6	0,6	0,5	0,8	1,8	1,2	0,6	0,5	0,9	1,2
Vápník, Ca, % sušiny	2,5	2,3	2,2	1,5	1,5	4,7	3,7	2,3	1,2	3,6	3,7
Draslík, K, % sušiny	4,2	4,2	4,2	2,9	2,4	8,3	8,3	5,4	2,1	4,4	4,5
Hořčík, Mg, % sušiny	0,8	0,8	0,7	0,6	0,5	2,0	1,7	0,7	0,5	0,1	1,2
Síra celková, S _c , % sušiny	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5	0,6	0,6	0,4	0,5	0,6	0,6
Poměr TC:TN	4,6	4,6	5,0	7,0	8,7	3,8	4,4	4,4	7,5	4,6	5,3

Poznámka: Jsou uvedeny průměrné hodnoty parametrů stanovených u vzorků ze závěru modelové zkoušky. Stanoveno v Laboratoři Morava, s.r.o. Hodnoty CHSK_{Cr} jsou pouze orientační, neboť při analytickém stanovení byly použity až 600x vodou ředěné vzorky.

Tabulka 3: Obsahy rizikových prvků v modelových digestátech

Kosubstrát použitý při modelové kofermentační zkoušce	Odpadní škrob z výroby želé	Odpadní oplatková hmota	Odpadní těsto směsné	Odpad z výroby instantních polévek	Odpad z výroby ochucovadel typu Maggi	Odpad z výroby kávy 3 v 1	Odpad z výroby porcované kávy	Odpad z výroby bramborových lupínků	Odpadní (suché) pečivo z prodejny	Biskvitová moučka EKPO standardní	Hovězí kejda
Kadmium, Cd, mg/kg sušiny	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,4	0,5	0,7	0,4	0,5
Olovo, Pb, mg/kg sušiny	4,0	6,9	5,8	<2,5	<2,5	9,2	7,4	6,1	3,2	6,6	<2,5
Rtuť, Hg, mg/kg sušiny	0,03	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,07
Arsen, As, mg/kg sušiny	1,8	1,4	1,4	3,2	3,5	2,2	3,0	1,6	3,4	1,6	<0,5
Měď, Cu, mg/kg sušiny	629	449	616	444	386	998	551	715	547	758	703
Chrom, Cr, mg/kg sušiny	8,1	10,0	10,4	10,4	3,9	7,1	8,9	11,0	6,4	18,1	10,9
Molybden, Mo, mg/kg sušiny	2,5	nestanoveno	nestanoveno	0,9	2,7	3,7	2,7	3,9	0,9	nestanoveno	nestanoveno
Nikl, Ni, mg/kg sušiny	23,4	11,9	10,3	18,7	13,8	14,7	14,5	15,9	24,2	15,5	11,9
Zinek, Zn, mg/kg sušiny	457	367	390	553	407	792	612	513	583	506	445

Diskuse výsledků

Téměř všechny zde testované bioodpady z potravinářského průmyslu je možno označit za vysoce hodnotné suroviny pro výrobu bioplynu, neboť obsahují vysoký podíl snadno rozložitelných sacharidů, lipidů a proteinů a minimální podíl celulózy. Měrná produkce metanu se pohybuje mezi 0,4 až 0,7 m_N³ metanu z 1 kg přivedených organických látek. Výjimkou je odpad z výroby ochucovadel typu maggi, který obsahuje spíše anaerobně nerozložitelné huminové látky a částečně i aktivní uhlí z filtrace. Biskvitová moučka je produktem vyráběným mechanickým přepracováním zkrmitelných bioodpadů z výroby cukrovinek apod., což znamená, že obsahuje téměř výlučně anaerobně snadno rozložitelné látky.

Při modelové kofermentaci hovězí kejdy s 10 % hm. testovaných bioodpadů z potravinářského průmyslu obsah organických látek v resultujícím digestátu závisel na obsahu organických látek ve vstupní směsi (v rozmezí 80 až 99 % hm. sušiny) a na míře jejich "odstranění" anaerobním procesem (v rozmezí cca 43 až 78 %). Byly zaznamenány značné rozdíly v intenzitě produkce bioplynu (v rozmezí cca 0,5 až 1,2 m_N³·m⁻³·d⁻¹), což ale bylo z velké části dáno také rozdíly v zatížení jednotlivých modelů a době zdržení (viz tab. 1).

V konečném důsledku byl obsah organických látek v modelových digestátech 67 až 80 % hm. sušiny. Tento obsah organických látek stanovených spalováním sušiny při 800 °C byl u všech modelových digestátů jen nepatrně vyšší než ztráta žiháním sušiny při 550 °C (viz tab. 2), což bylo dáno nízkým obsahem termicky nestabilních složek popelovin.

Nejnižší obsah organických látek při nejvyšším obsahu dusíku měl digestát z kofermentace hovězí kejdy s odpadem z výroby kávovinové směsi "3 in 1". Obsah celkového dusíku v digestátech byl v rozmezí 4,2 – 9,8 % hm. sušiny při pH v rozmezí 7,5 až 8,2. Nejvyšší obsah dusíku (9,8 % hm.), fosforu (1,8 % hm.), vápníku (4,7 % hm.), draslíku (8,3 % hm.) a hořčíku (2,0 % hm.) byl v digestátu z kofermentace odpadu z výroby kávovinové směsi "3 v 1". Nejnižší obsah dusíku byl v digestátu z kofermentace odpadu z výroby ochucovadel typu Maggi.

Stabilita modelových digestátů nebyla exaktně stanovována, ale u všech vzorků byl potvrzen pozvolný rozklad s vývinem bioplynu po dobu nejméně dalších 90 dnů po vypuštění z fermentoru (při inkubaci na 35 °C). Pouze vzorky digestátů z procesů se zatížením fermentoru nad 1,4 kg_{vs}·m⁻³·d⁻¹ vykazovaly výraznější zápach než provozní digestáty ze zemědělských bioplynových stanic (Pustějov a Horní Tošanovice).

Legislativní opatření týkající se nakládání s digestáty na zemědělské půdě jsou dána především zákonem č. 156/1998 Sb., „o hnojivech“⁵ a jeho změnami dle zákona č. 9/2009 Sb.⁶, přičemž limitní hodnoty obsahu rizikových prvků v digestátech jsou dány vyhláškou MZe č. 474/2001 Sb.⁷, která byla změněna vyhláškou MZe č. 271/2009 Sb.⁸. Analýza vzorků modelových digestátů poukázala na vhodnost obdobných materiálů k hnojení zemědělských pozemků. Všechny modelové digestáty bez obtíží vyhověly legislativním požadavkům vyhlášky MZe č. 271/2009 Sb. co se obsahu hlavních živin hnojiva (min. 25 % hm. organických látek v sušině, min. 0,6 % hm. dusíku v sušině) týče. V souladu s předpokladem (ověřeným rozborů), že testované bioodpady z potravinářského průmyslu neobsahují významný podíl rizikových prvků, byly naměřeny nízké koncentrace rizikových prvků v modelových digestátech. Nadlimitně byla zastoupena pouze měď, která se do modelových digestátů dostala vždy z hovězí kejdy z mléčné farmy v Pustějově. Zdrojem mědi byl roztok CuSO₄ používaný k desinfekci kopyt hovězího dobytka. Mléčná farma byla na problém upozorněna.

Po mikrobiologické stránce lze vlastnosti modelových digestátů shrnout konstatováním, že *Salmonela* nebyla ani v jednom vzorku digestátu detekována, problémy byly spíše s občasně nadlimitními obsahy termotolerantních koliformních bakterií a enterokoků, což by mohlo být změněno úpravou technologie kofermentace, nebo hygienizací digestátu.

Závěr

Provedením série modelových zkoušek mezofilní anaerobní kofermentace hovězí kejdy s 10 % hm. různých bioodpadů z potravinářského průmyslu při hydraulické době zdržení 84 až 90 dnů a době trvání nejméně 60 dnů byly získány vzorky digestátů, které na základě rozborů bylo možno označit za zředěná organo-minerální hnojiva. Z porovnání naměřených hodnot s limitními hodnotami danými vyhláškou MZe č. 271/2009 Sb.,⁸ vyplývá, že testované digestáty (respektive i výchozí bioodpady) by zřejmě nebyly zdrojem problematického množství rizikových prvků ani mikroorganismů. Všechny modelové digestáty se vyznačovaly dosti nízkým poměrem prvků uhlík a dusík (5:1 až 8:1). Největším zdrojem prvků N, P, Ca, K, Mg byly odpady z výroby kávových směsí. Nejnižší poměr ztráty žíháním k celkovému dusíku v sušině byl zjištěn u digestátu z kofermentace hovězí kejdy s odpadem z výroby kávové směsi "3 v 1" (káva, mléko, cukr). Produkce surovin nevhodných ke spotřebě nebo zpracování (katalogová čísla 02 03 04 a 02 06 01) v ČR v posledních letech stoupá, přičemž každého jednotlivého námi testovaného odpadu je již nyní produkováno nejméně 100 t za měsíc. Výkupní cena se dle našich informací značně liší, nejčastěji je cca 0,4 Kč.kg⁻¹. Je zejména otázkou času, kdy se tyto bioodpady stanou běžnou součástí vsázek bioplynových stanic.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl za podpory MPO ČR v projektu z programu IMPULS, ev. č. FI-IM4/215 s názvem „Výzkum a vývoj nových technologií kofermentace zemědělských odpadů a dalších biogenních materiálů s cílem zvýšení energetické a ekonomické efektivnosti procesu“. Dále za podpory v rámci specifického vysokoškolského výzkumu v roce 2010 v projektu ev. prvek SP 2010161 „Posouzení možností využití potravinářských odpadů k výrobě bioplynu“ a rovněž s podporou EU v rámci řešení projektu č. CZ.1.05/2.1.00/03.0100 s názvem „Institut environmentálních technologií“.

Literatura

- [1] Obroučka K., Rusín J.: Závěrečná zpráva o řešení veřejné zakázky v programu IMPULS ev. č. FI-IM4/215 u spolupříjemce VŠB – TU Ostrava „Výzkum a vývoj nových technologií kofermentace zemědělských odpadů a dalších biogenních materiálů s cílem zvýšení energetické a ekonomické efektivnosti procesu“. Centrum environmentálních technologií VŠB-TUO, Ostrava únor 2011.
- [2] Obroučka K., Rusín J., Chamrádová K.: Modelové studie anaerobní kofermentace hovězí kejdy. *Waste Forum*, www.WasteForum.cz, ročník 2010, č. 1, str. 51 – 57. České ekologické manažerské centrum 2010. ISSN: 1804-0195.
- [3] Obroučka K., Rusín J., Chamrádová K.: Možnosti využití lihovarských a pivovarských biologicky rozložitelných materiálů k výrobě bioplynu. *Waste Forum*, www.WasteForum.cz, ročník 2010, č. 1, str. 58 – 67. České ekologické manažerské centrum 2010. ISSN: 1804-0195.
- [4] Rusín, J., Obroučka, K., Chamrádová, K.: Měrná produkce metanu při modelové anaerobní kofermentaci směsí hovězí kejdy s 10 % hm. různých bioodpadů. *Waste Forum*, roč. 2010, č. 3, s. 228 – 238. ISSN 1804-0195.
- [5] Chamrádová K. a kol: Závěrečná zpráva o řešení projektu ze studentské grantové soutěže na rok 2010 – Specifický vysokoškolský výzkum ev. prvek SP 2010161 „Posouzení možností využití potravinářských odpadů k výrobě bioplynu“, Centrum environmentálních technologií VŠB-TUO, Ostrava prosinec 2010.
- [6] Zákon č. 156/1998 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech). Sbírka zákonů ČR, částka 54, ročník 1998.
- [7] Zákon č. 9/2009 Sb., kterým se mění zákon č. 156/1998 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech), ve znění pozdějších předpisů, a další související zákony. Sbírka zákonů ČR, částka 3, ročník 2009.

- [8] Vyhláška Ministerstva zemědělství č. 474/2000 Sb. o stanovení požadavků na hnojiva, ve znění pozdějších předpisů. Sbírka zákonů České republiky, částka 137, ročník 2000.
- [9] Vyhláška č. 271/2009 Sb., kterou se mění vyhláška Ministerstva zemědělství č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva, ve znění pozdějších předpisů. Sbírka zákonů České republiky, částka 82, ročník 2009.

Parameters of digestates from laboratory anaerobic co-fermentation of cattle slurry with 10 % wt. of various biowaste from food-processing industry

Jiri RUSIN, Katerina CHAMRADOVA, Karel OBROUCKA

VSB-TU Ostrava, Centre of Environmental Technologies – 9350, 17. listopadu 15,
708 33 Ostrava Poruba,

e-mail: jiri.rusin@vsb.cz, katerina.chamradova@vsb.cz, karel.obroucka@vsb.cz

Abstract

This article summarizes the findings of the digestates from laboratory mesophile co-fermentation of cattle slurry with 10 % wt. of different biologically degradable waste from the food industry. All model digestates had total solids content of about 5 % wt. and would be suitable as a diluted fertilizer for agricultural land. The highest content of organic matter (80 % wt. solids) was found in the digestate from co-fermentation of cattle slurry with 10 % wt. of dough from the confectionery industry. The highest total nitrogen content (9.8 % wt.), phosphorus (1.8 % wt.), calcium (4.7 % wt.), potassium (8.3 % wt.), magnesium (2.0 % wt.) was found in the digestate from co-fermentation of cattle slurry with 10 % wt. of waste from the coffee (3 in 1) production. Heavy metals contents in all digestates were minimal, only the copper content of all samples exceeded the limit for use on agricultural land. The source of copper was the dissolved CuSO₄ in cattle slurry.

Keywords: biowaste, cattle slurry, anaerobic co-fermentation, digestates, fertilization, heavy metals

Simulace vodního režimu a transportu kontaminantu na výsypce lomu Hájek

Kateřina Holubová, David Zumr, Milena Císlarová

Katedra hydromeliorací a krajinného inženýrství, Fakulta stavební, ČVUT v Praze, Thákurova 7, Praha 6, e-mail: david.zumr@fsv.cvut.cz

Souhrn

V příspěvku je popisováno sestavení dvourozměrného modelu vodního režimu a transportu pesticidu (HCH) v tělese výsypky lomu Hájek u Karlových Varů. Simulace je provedena pomocí programu HYDRUS, který numericky řeší Richardsovu rovnici proudění vody a advekčně disperzní rovnici pro transport. Podrobně je popsána problematika definování oblasti řešení, charakteristik půdního prostředí, kontaminantu a transportního média, počátečních a okrajových podmínek.

Model byl sestaven na základě výsledků terénního průzkumu s cílem vymezení vhodného profilu pro dvourozměrné modelování a byly odebrány půdní vzorky pro stanovení půdního druhu a hydraulických charakteristik půdy. Pomocí geofyzikálního profilování byla určena poloha nepropustného podloží a vymezeny hranice domény, tj. migrační oblasti. Výsledky simulace jsou porovnány s výsledky pravidelného monitorování na dané lokalitě.

Výsledky ukázaly, že modelované hodnoty jsou oproti měřeným značně nadhodnoceny, což je dáno především zjednodušením a omezenými vstupními informacemi. Podařilo se sestavit základní model, jenž po kalibraci a doplnění o informace z navrhovaného monitorování může dobře posloužit k upřesnění chování kontaminantu na sledované lokalitě. Práce může také sloužit jako vzorový příklad při řešení podobných typů úloh zaměřených na studium transportu nežádoucích látek ve výsypkách.

Klíčová slova: numerické modelování, geofyzikální metody, elektrická rezistivní tomografie, vadózní zóna, HYDRUS, HCH, lindan

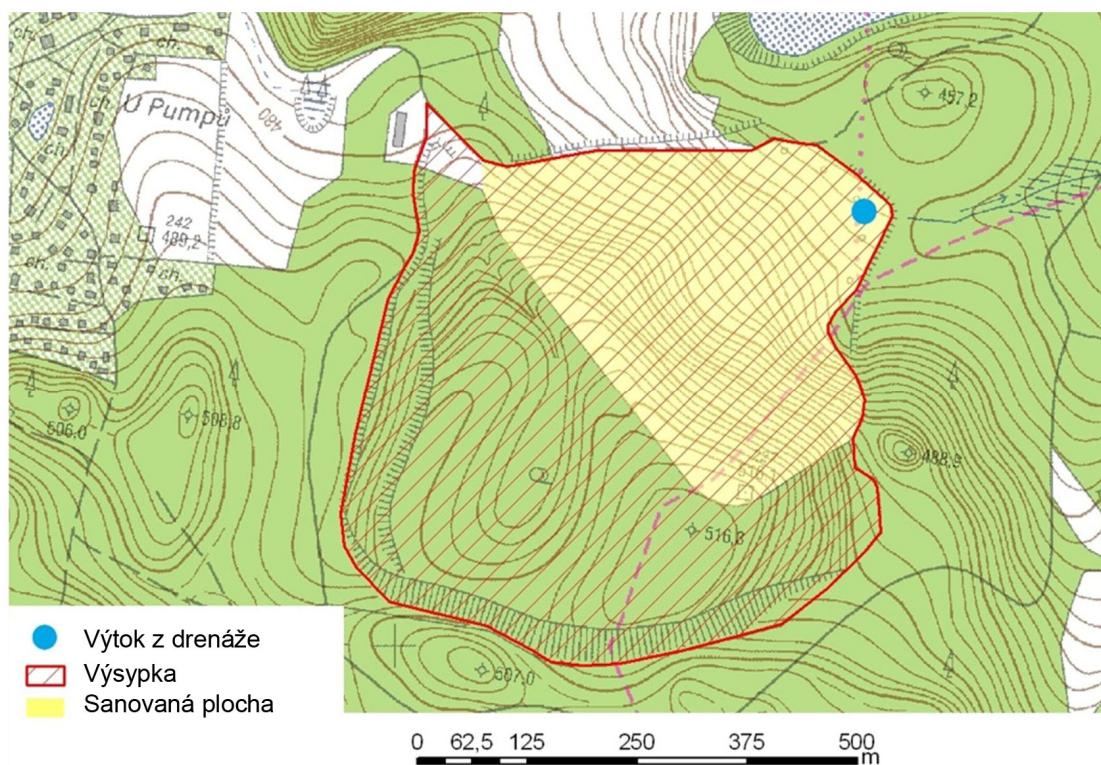
1. Úvod

Výsypka lomu Hájek je evidována MŽP jako stará ekologická zátěž, jejíž sanace je financována státem. Nachází se přibližně tři kilometry jižně od obce Hroznětín (Karlovarský kraj) a zaujímá plochu cca 0,3 km². V letech 1966 až 1971 se zde těžila uranová ruda, po té kaolín, čedič a bentonit. Na konci sedmdesátých let minulého století bylo státními orgány rozhodnuto o navážení odpadních látek z výroby lindanu a chlorovaných benzenů ze Spolany Neratovice. Konkrétně se jednalo o látky hexachlorcyklohexan (HCH) a chlorbenzen (CB), které byly navezeny v celkovém množství, které je odhadováno na 3000 – 5000 tun³. Přesné umístění kontaminantu v tělese výsypky není známo.

Roku 1977 došlo vlivem podmáčení paty svahu a nevhodného založení výsypky k sesuvu zeminy a obnažení uložených chlorovaných organických látek. Sanace sesuvu byla provedena formou přítěžovací čedičové lavice a zřízením drenážního systému v patě odvalu. První etapa celkové sanace proběhla v letech 1999 až 2002. Cílem bylo zabránit infiltraci srážkové vody, která měla vliv na vznik nežádoucích svahových deformací a většího vyplavování kontaminantů. Opatření spočívalo v překrytí tělesa skládky bentonitovou vrstvou o tloušťce 0,3 m, která pak byla překryta haldovinou o tloušťce 0,45 m. Sanace byla provedena na přibližně 0,1 km², tedy jedné třetině celkové plochy výsypky (Obrázek 1). Monitorování na lokalitě probíhá od roku 1989. Čtyřikrát do roka jsou měřeny koncentrace HCH na výtoku z drenážního systému, v povrchových a v podzemních vodách (systém deseti monitorovacích vrtů). Nejvyšší hodnoty koncentrace HCH jsou zaznamenávány na výtoku z drenážního systému do Ostrovského potoka¹, kde tyto koncentrace dlouhodobě překračují limitní hodnoty pro povrchové toky.

Lindan (99,8 % gama izomer HCH²) je bílý krystalický prášek, který byl dříve používán jako insekticid, v současnosti je jeho používání v České republice zakázáno. Vyznačuje se silnou bioakumulací, je lipofilní. Do určité míry je rozpustný ve vodě, je těkavý. Jedná se o potenciální karcinogen, otrava se projevuje nevolností, zvracením, poškozením svalstev a kardiovaskulárního

systému. Smrtelná dávka pro dospělého jedince činí kolem jednoho gramu³. Nejvyšší riziko na dané lokalitě spočívá v kontaminaci Ostrovského potoka, který protéká v blízkosti výsypky a napájí soustavu chovných rybníků, přičemž v této části vodního toku je za posledních deset let průměrná koncentrace HCH přibližně 10 µg/l.



Obrázek 1: Situace výsypky lomu Hájek

Tento příspěvek prezentuje využitelnost numerického modelování dvourozměrného proudění vody a transportu látek v nenasycené i nasycené zóně za podmínek omezeného množství vstupních informací. V praxi se pro modelování podobných scénářů již poměrně dlouho využívají i trojdimenzionální modely^{4,5}, ty však v převážné většině zanedbávají proudění v nenasycené zóně a jejich použití je limitováno potřebou velkého množství vstupních dat⁶ – zejména o vlastnostech nasyceného i nenasyceného prostředí.

Použitý program HYDRUS-1D a HYDRUS (2D/3D)⁷, umožňuje simulovat proudění vody, tepla a transportu rozpuštěných látek v porézním prostředí, s různým stupněm nasycení vodou. Modelování proudění vody v nasyceném i nenasyceném prostředí je založeno na numerickém řešení Richardsovy rovnice proudění:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \text{div}(K \text{grad} h + K_{*3})$$

kde \mathbf{K} je tenzor hydraulické vodivosti [LT^{-1}], K je hydraulická vodivost ve vertikálním směru [LT^{-1}], θ je objemová vlhkost [$\text{cm}^3 \text{cm}^{-3}$], h je tlaková výška [cm].

Pro simulaci transportu rozpuštěných látek je použita advekčně-disperzní rovnice:

$$\frac{\partial(\theta c)}{\partial t} + \text{div}(cq) - \text{div}(\theta D \text{grad} c) = 0$$

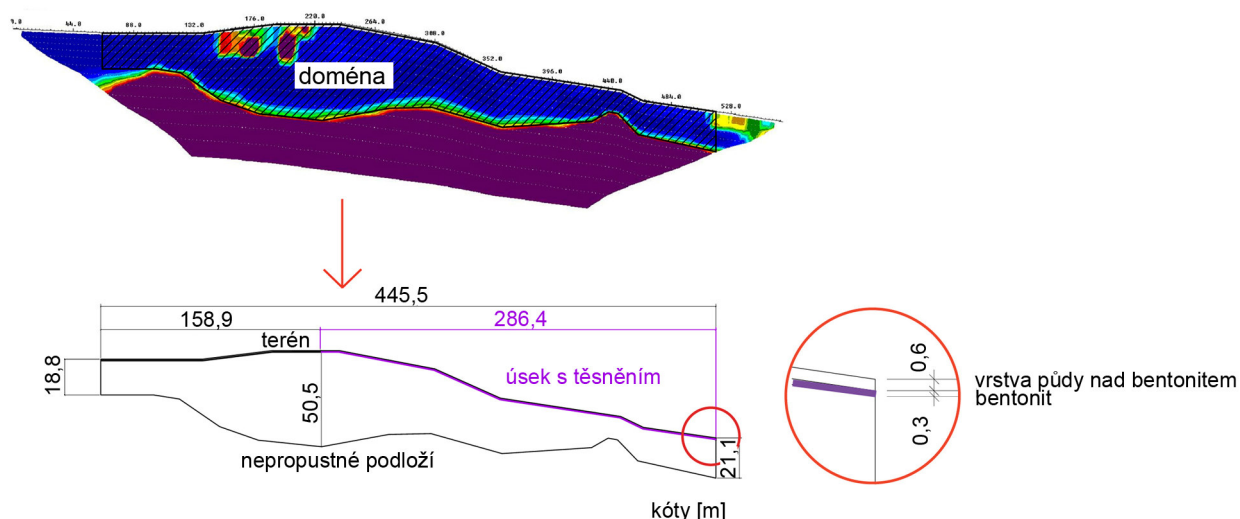
kde D je disperzní koeficient [$\text{L}^2 \text{T}^{-1}$], c je koncentrace látky [ML^{-3}] a q je objemový tok [$\text{L}^2 \text{T}^{-1}$]

2. Experimentální část

Šíření HCH v tělese výsypky (skládky) lomu Hájek bylo modelováno v časovém horizontu deseti let. Doména (migrační oblast) šíření kontaminantu (HCH) na výsypce lomu Hájek byla aproximována dvoudimenzionálním vertikálním řezem. Zvolený profil byl vybrán s ohledem na maximální reprezentativnost a na pravděpodobnou polohu kontaminantu (Obrázek 2). Pro definování domény proudění (stanovení polohy horninového podloží) byl proveden podrobný geofyzikální průzkum pomocí přístroje ARES (GF Instruments, Brno). Modelovaná oblast proudění je přibližně 450 m dlouhá a hluboká 20 m až 50 m. Ve zvoleném řezu se nachází sanovaná i nesanovaná část výsypky. Sanovaná část výsypky je překryta těsnícím prvkem (bentonitovou vrstvou) o mocnosti 30 cm, který se nachází ve hloubce 60 cm pod terénem (Obrázek 3).



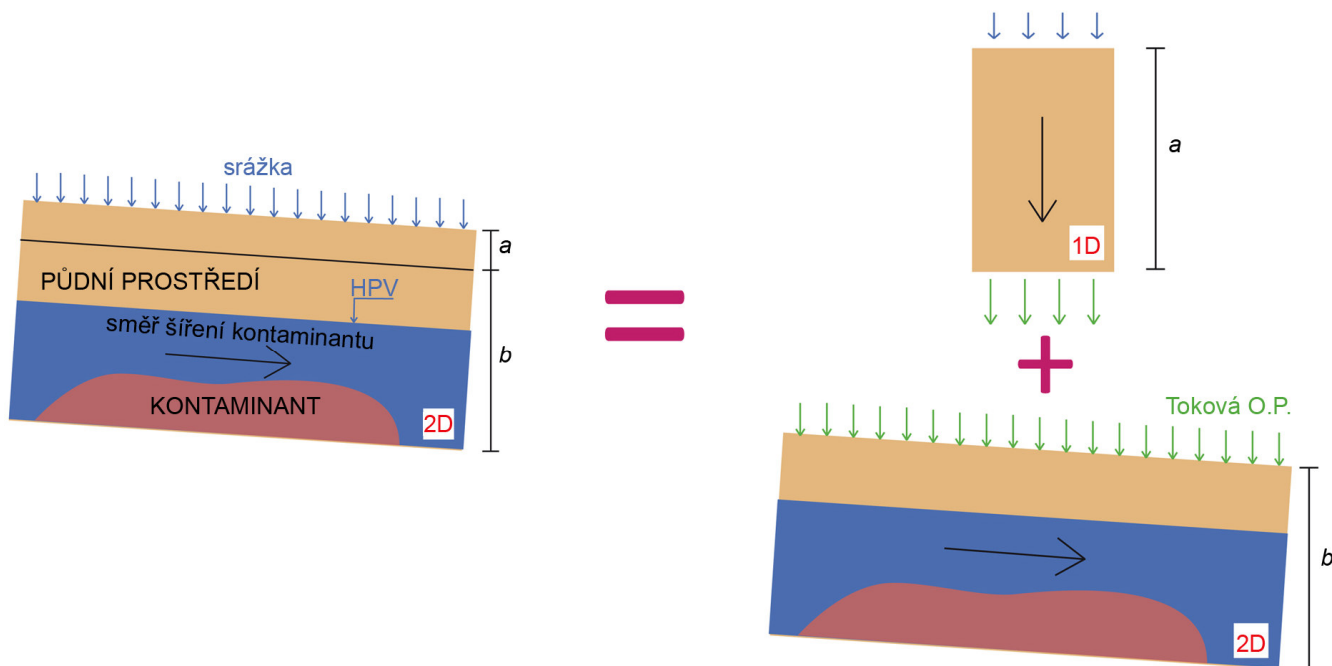
Obrázek 2: Trojrozměrný pohled na výsypku (sanovaná žlutá část) a zvolený reprezentativní vertikální profil



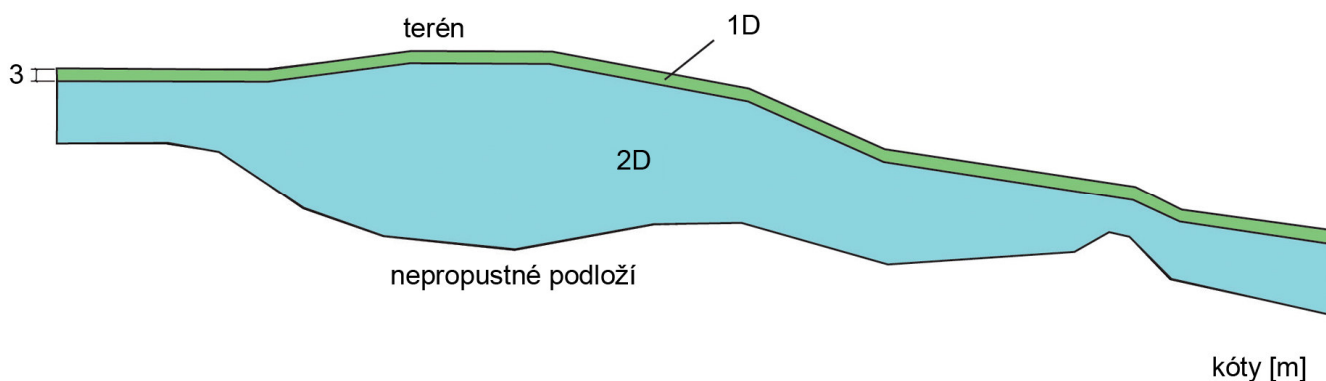
Obrázek 3: Rozložení elektrické rezistivity prostředí zjištěné pomocí geofyzikální metody ERT (elektrické odporové tomografie). Fialová oblast značí vysoké hodnoty rezistivity, které byly vyhodnoceny jako nepropustné podloží. Na základě měření byla vybrána 2D doména proudění pro numerické modelování.

Z důvodu časové a výpočtové náročnosti úlohy byla simulace rozdělena do dvou dílčích simulací (Obrázek 4):

1. Jednorozměrná simulace infiltrace vody ve svrchních horizontech půdního profilu do hloubky tři metry pod terénem – program HYDRUS-1D, určení tokové okrajové podmínky (znalost toku přes hranici) pro 2D úlohu.
2. Dvourozměrná simulace proudění vody a transportu kontaminantu (HCH) ve zbylé části domény, za použití programu HYDRUS (2D/3D), na svrchní hranici oblasti byla definována okrajová podmínka na základě výsledků z 1D simulace.



Obrázek 4: Schéma řešení úlohy proudění vody a transportu HCH v tělese výsypky



Obrázek 5: Volba dimenzionality v doméně

Vstupní data, nezbytná pro sestavení modelu, jsou: geometrie oblasti, charakteristiky půdního prostředí a transportované látky, okrajové podmínky a počáteční rozložení tlakových výšek a koncentrace kontaminantu v simulované oblasti.

Při modelování rychlosti šíření HCH v půdním prostředí se předpokládá vliv sorpce. Na základě publikovaných údajů byly použity následující hodnoty: distribuční koeficient pro lineární adsorpční izotermu K_d byl odhadnut na 14,85, difuzní koeficient HCH ve vodě D_w je $0,43 \text{ cm}^2/\text{den}$.

Tabulka 1: Charakteristiky půdy v tělese skládky a těsnění

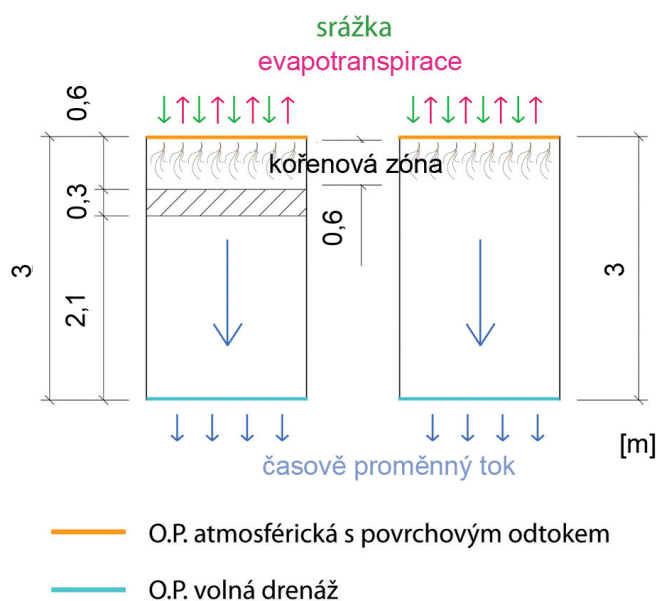
	Půda	Těsnění
písek [%]	53	9
prach [%]	22	28
jíl [%]	25	63
ρ_d [g/cm ³]	0,928	
půdní druh	píščito jílovitá hlína	jíl
K_s [cm/den]	122	5

Hydraulické charakteristiky půdy byly stanoveny laboratorně a pomocí pedotransferových funkcí. Pro odhad parametrů retenční křivky a nasycené hydraulické vodivosti K_s bylo změřeno procentuální zastoupení frakcí písek, prach, jíl a objemová hmotnost zeminy (Tabulka 1). Hydraulické charakteristiky pro bentonitové těsnění byly převzaty na základě vyhodnocení půdního druhu z katalogu půd programu Rosetta⁵. Výsledné hydraulické charakteristiky použité pro 1D a 2D numerické modely jsou v tabulce 2.

Pro jednodimenzionální model byla pro horní okraj nastavena atmosférická okrajová podmínka. Na této hranici dochází k infiltraci srážek a evapotranspiraci. Pro simulaci byly použity denní srážkové úhrny z let 2000 až 2009 ze stanice Karlovy Vary. Hodnoty evapotranspirace byly zjištěny analogicky na základě poměru potenciální evapotranspirace a srážkových úhrnů dle metodiky podle Pivce a Branta⁹. Na spodní hranici byl uvažován jednotkový gradient tlakových výšek.

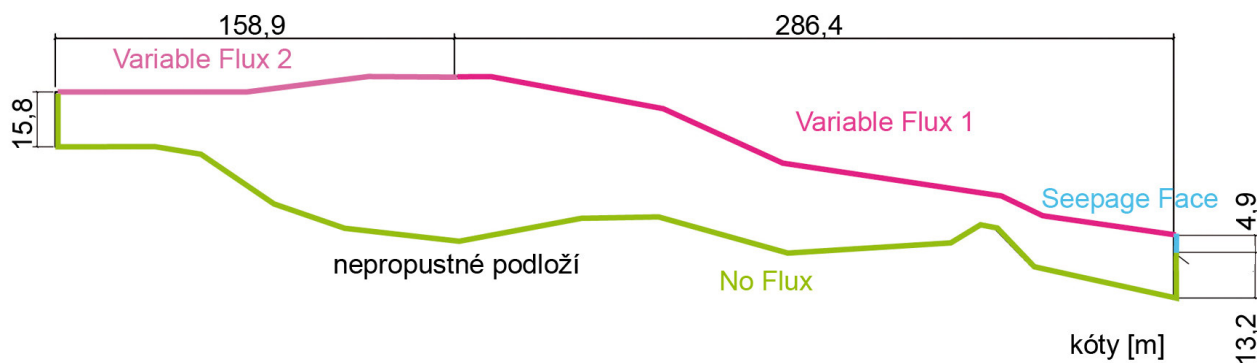
Tabulka 2: Výsledné hydraulické charakteristiky, vyjádřené parametricky dle van Genuchtena, pro půdu v tělese skládky a těsnění

Materiál	θ_r [-]	θ_s [-]	α [cm ⁻¹]	n [-]	K_s [cm.den ⁻¹]
půda	0,0809	0,508	0,0165	1,4104	122,55
těsnění	0,068	0,38	0,008	1,09	4,8



Obrázek 6: Schéma modelu v 1D prostředí, vlevo půdní profil s bentonitem, vpravo bez bentonitu

V dvoudimenzionálním modelu se předpokládalo, že počáteční rozložení koncentrací HCH ve vodě odpovídá hodnotám zjištěným při monitorování výtokových vod a výsledků z nejbližších vrtů³. Počáteční koncentrace HCH ve vodě byla odhadnuta na 90 µg/l. Na okrajích oblasti a v místech nepropustného podloží byla zadána okrajová podmínka II. typu tj. $q = 0$ (nulový tok přes hranici). Na povrchu domény pak docházelo k přítoku vody ze svrchního nenasyceného půdního profilu, proměnný tok přes hranici je definován na základě výsledků z 1D simulace. Na pravém okraji domény do hloubky až šest metrů pod povrchem je uvažována výronová plocha, která simuluje příkop s instalovaným drénem s okrajovou podmínkou I. typu tj. $H = \text{konst}$.



Obrázek 7: Okrajové podmínky v doméně 2D

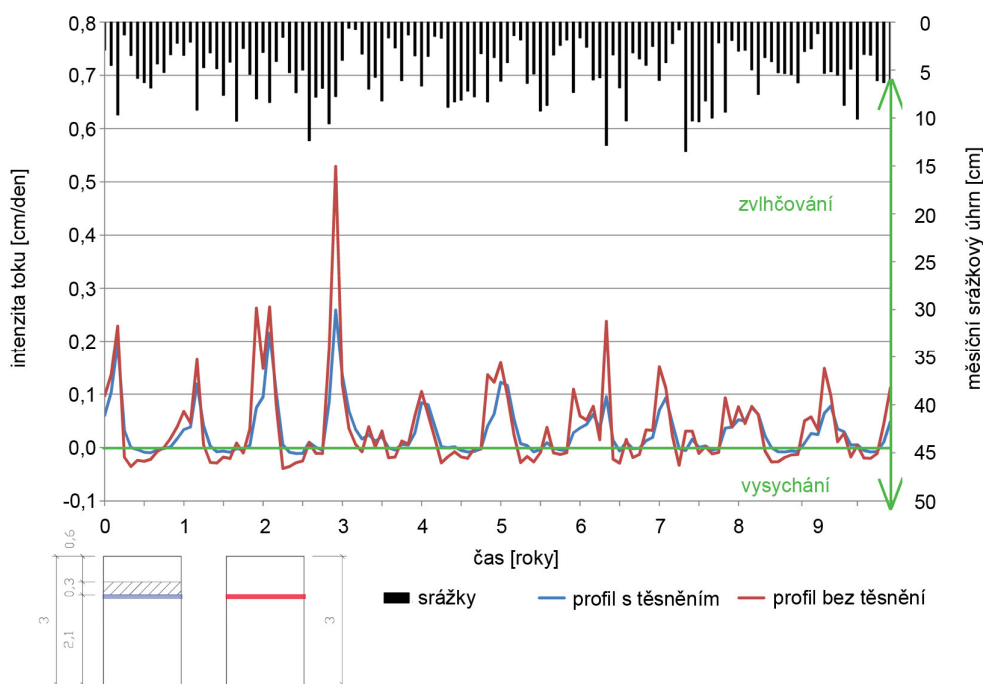
3. Výsledky a diskuse

Výsledky numerického modelování výsypky lomu Hájek jsou rozděleny do dvou částí. První oblastí je mělký, vodou nenasycený půdní profil do tří metrů pod terénem (1D model). Druhou oblastí je zbývající nenasycená i nasycená část domény obsahující i sledovaný kontaminant (2D model) (obrázek 5).

3.1. 1D model

Výsledkem je srovnání vodního režimu ve svrchním půdním profilu pro oblast s těsněním a pro oblast bez těsnění (Obrázek 7).

Bentonitové těsnění snižuje množství vody, které perkoluje do hlubších vrstev. Za deset let proteče tímto profilem dle výsledků modelu o 10 % méně vody než profilem bez těsnění. Bentonit z důvodu bobtnavosti a dále velmi malých pórů (velkých kapilárních sil) velice dobře zadržuje vodu i během suchých období, vlhkost v této vrstvě dosahuje menších výkyvů. Bentonit vykazuje po většinu roku vyšší vlhkost než okolní půda a také ovlivňuje vlhkostní poměry v nejsvrchnějším půdním horizontu. Půdní profil pod těsněním vykazuje menší kolísání vlhkosti, než půda ve stejném místě bez těsnění. Těsnění se podílí také na snížení intenzity toku v oblasti pod těsněním (1 m pod terénem) v maximálních případech až o 50 % (viz Obrázek 8).



Obrázek 8: Intenzita toku 1 m pod terénem, kóty profilu [m]

3.2. 2D model

Ve 2D prostředí je modelováno proudění vody v nasycené i nenasycené zóně a transport kontaminantu (HCH). Vodní režim v doméně je přímo závislý na přítoku ze svrchní oblasti – přítoku ze tří metrů pod terénem.

Na základě výsledků simulace je průměrná intenzita výtoku z drenážního systému za simulované desetileté období $12,2 \text{ m}^3/\text{den}$ na 1 m drénu. Hodnota průměrné koncentrace HCH na výtoku z drenáže se pohybuje okolo $52 \text{ } \mu\text{g/l}$ (při počáteční koncentraci v tělese výsypky $90 \text{ } \mu\text{g/l}$). Doba zdržení, kdy se srážkově nadprůměrná období na výtoku z drenážního systému projeví zvýšenou intenzitou výtoku, odpovídá přibližně 250 až 400 dní.

Vlivem sorpce HCH na půdním skeletu dochází ke zpomalení šíření koncentračního mraku. Dle výsledků modelu urazí částice HCH za dobu deseti let v nasyceném prostředí skládky přibližně tři metry ve směru proudění podzemní vody, v nenasyceném prostředí asi třicet centimetrů ve vertikálním směru. Při průměrné intenzitě výtoku vody z drenáže $0,122 \text{ m}^3/\text{den}$ na cm vychází dle simulace celkové množství HCH transportovaného do koryta Ostrovského potoka na 95 kg ročně.

3.3. Srovnání výsledků simulace s měřeními daty

Výsledky simulace vodního režimu a transportu kontaminantu na výsypce lomu Hájek jsou porovnány s:

1. dlouhodobým monitoringem prováděným firmou AQUATEST, a. s. za časové období 2002 až 2008, zaměřeno na intenzity výtoku vody z drenáže a koncentrace kontaminantů na výtoku z drenáže¹⁰.
2. jednorázovým monitoringem provedeným Výzkumným ústavem vodohospodářským T. G. Masaryka, v. v. i. (VÚV), zaměřeno na koncentrace kontaminantu na výtoku z drenážního systému (26. 8. 2010) a intenzitu výtoku vody (4. 8. 2010)¹¹.

Tabulka 3: Porovnání výsledků simulace s měřenými daty

	Model	Monitoring	Monitoring
		AQUATEST	VÚV
Intenzita výtoku z drenáže [m ³ /rok]	1 825 730	72 533	48 881
Koncentrace HCH na výtoku z drenáže [µg/l]	52	172	91
Množství HCH transportovaného do Ostrovského potoka [kg]	94,60	12,48	4,45

Z tabulky 3 je patrné, že modelovaná intenzita výtoku vody z drenáže je oproti měřené intenzitě značně nadhodnocena. Toto je způsobeno řadou zjednodušujících předpokladů ve vstupních datech modelu. Významné je použití pouze průměrovaných denních srážkových úhrnů, kterými dochází k zanedbání maximálních intenzit deště. Krátká a intenzivní srážková epizoda může ve skutečnosti vyvolat povrchový odtok, velmi rychlou infiltraci vlivem preferenčního proudění, či podpovrchový odtok po vrstvě bentonitu (zvláště, když bentonit po zvlhčení zvyšuje svůj objem a tím výrazně klesá jeho propustnost, a to i o několik řádů. Povrchový a mělký hypodermický odtok ve skutečnosti snižují množství vody přitékající do oblasti pod těsněním a tím redukuje intenzitu výtoku z drenáže. Použití desetiminutových a kratších srážkových intenzit by poukázalo na mnohem větší rozdíly ve vodním režimu pro půdní profil s těsněním a bez těsnění, než je ve výsledcích této práce. Pro takovou simulaci bohužel nebyla k dispozici dostatečně podrobná data.

Ke zpřesnění modelu by přispělo zřízení meteorologické stanice, na základě které by bylo možno uvažovat reálné srážkové intenzity na lokalitě a vypočítat evapotranspiraci. V modelu není uvažována zimní akumulace a jarní tání sněhu. Na odebraných vzorcích bentonitového těsnění budou stanoveny retenční křivky a smrštivost. Údaje budou využity při modelování dalších scénářů v závislosti na měnící se propustnosti této izolační vrstvy.

Za suchého období dochází k vysychání a praskání bentonitu. Tato skutečnost v modelu zohledněna nebyla. Při popraskání bentonitu nelze počítat s jeho schopností nepropustnosti a zadržování vody. Popraskaný bentonit tvoří preferenční cesty, kterými se může voda rychleji dostat do spodních částí profilu, což není žádoucí. Tento scénář je velmi pravděpodobný, jelikož vlivem sesuvů došlo na některých místech k obnažení bentonitu, který je takto více náchylný k vysychání.

V celé oblasti jsou nastaveny konstantní hydraulické charakteristiky, zjištěné z půdních vzorků odebraných při povrchu. Významným zjednodušujícím předpokladem je uvažování homogenního prostředí, vlastnosti půdy jsou ve všech místech a směrech považovány za isotropní. Ve skutečnosti je půdní prostředí výrazně heterogenní, s hloubkou se mění objemová hmotnost půdy, dochází k snížení hydraulické vodivosti (až několikanásobně). Uvažovaná efektivní hydraulická vodivost 122 cm/den pro celou modelovanou doménu je proto nadhodnocena. Za účelem vyšší přesnosti modelu se nabízí odběr vzorků půdy z větších hloubek a jejich laboratorní vyšetření.

Dalším nejistým parametrem v modelu je hloubka hladiny podzemní vody (HPV), která byla určena z monitorovaných hladin ve vrtech poblíž modelovaného profilu. Ustálená vypočítaná hloubka HPV dosahuje v nejhlubších místech až 40 metrů pod povrchem, což ovlivňuje významně vodní režim a transport látky. Pro zpřesnění modelu by bylo vhodné instalovat další monitorovací vrty, a to především v centrální a horní oblasti tělesa výsypky.

Zásadním problémem při stanovení počáteční podmínky koncentrace je určení polohy kontaminantu, která není známa. O procesu navážení lindanu do výsypky neexistují přesné informace, látka byla ukládána do různých míst v různých formách (v sudech, volně). Oblast uložení lindanu a hodnoty koncentrace byly pouze odhadnuty. Monitorovací vrty v centrální oblasti tělesa výsypky za účelem sledování hladiny podzemní vody a koncentrace látky by nepochybně přispěly nejen ke zpřesnění modelu, ale i k přesnějšímu odhadu polohy kontaminované látky. Pomocí elektrické rezistivní tomografie se přesnou polohu kontaminantu zjistit nepodařilo.

Nabízí se využití inverzního modelování pro optimalizaci zejména hydraulických charakteristik půdního prostředí. Vzhledem k velkému měřítku úlohy, časové náročnosti výpočtu (řádově 15 hodin jeden simulační běh), poměrně malé sadě kalibračních dat a velkému množství optimalizovatelných parametrů nebyly v této fázi vstupní parametry modelu kalibrovány.

4. Závěr

Cílem této práce bylo sestavení pilotního modelu vodního režimu a transportu kontaminantu (HCH) na výsypce lomu Hájek v Karlovarském kraji odladěné za časové období deseti let. Pro potřeby sestavení modelu byl proveden terénní průzkum s cílem určení vhodného profilu pro dvourozměrné modelování a byly odebrány půdní vzorky pro stanovení půdního druhu a hydraulických charakteristik půdy. Pomocí geofyzikálního profilování byla určena poloha nepropustného podloží a vymezeny hranice domény, která je 445 m dlouhá a hluboká 20 m až 50 m. Pro simulace byly použity denní srážkové úhrny, hodnoty výparu byly odhadnuty na základě průměrného dlouhodobého poměru srážkových úhrnů a výparu pro daný region.

Z výsledků numerických simulací vyplývá, že těsnění pouze minimálně ovlivňuje zadržování vody a transformaci (snižování) intenzity průtoku vody do spodních vrstev. V časovém horizontu deseti let snížil bentonit množství proteklé vody do hlubšího horizontu o 10 %. Bentonitové těsnění dosahuje po většinu roku vyšší vlhkosti než okolní půda a ovlivňuje vlhkost i ve vrstvě nad ním.

Průměrná modelovaná intenzita výtoku z drenáže je v porovnání s monitorovanými hodnotami značně nadhodnocená. Hmotnostní tok kontaminantu z drenáže je úměrný intenzitě výtoku vody. Modelované koncentrace na výtoku jsou o jeden řád vyšší než měřené hodnoty.

Sestavený model proudění vody a transportu kontaminantu je zatížen řadou nepřesností a nejistot. Vstupní data lze zpřesnit podrobnějšími srážkovými úhrny a vypočtenými hodnotami evapotranspirace přímo pro lokalitu Hájek. Výpočet evapotranspirace by vyžadoval další meteorologická data, jako jsou vlhkost, tlak, radiace aj. K upřesnění polohy hladiny podzemní vody je vhodné instalovat nové monitorovací vrtý i v centrální a horní části výsypky. Užitečnost monitorovacích vrtů by spočívala také v měření koncentrace a přesnějšímu vymezení oblastí soustředění kontaminantu v uložených odpadech. Půdní prostředí je v modelu považováno za homogenní (půdní charakteristiky stejné ve všech místech a směrech), což určitě neodpovídá realitě. K odhadu variability hydraulických charakteristik v tělese výsypky jsou zapotřebí odběry vzorků i z hlubších horizontů. Na základě výsledků geofyzikálního průzkumu nebylo možné do modelu heterogenitu prostředí zahrnout.

Podařilo se sestavit pilotní model, jenž po kalibraci a doplnění o informace z navrhovaného monitoringu může dobře posloužit k predikci chování kontaminantu na sledované lokalitě. Práce může také sloužit jako vzorový model při řešení podobných typů úloh. Po zapracování doporučení pro zpřesnění sestaveného modelu lze s dobrou spolehlivostí předpovídat pohyb kontaminantu i v následujících letech. Model může být využit i pro posouzení účinnosti dalších případných sanačních opatření.

Poděkování

Tento příspěvek byl vypracován v rámci výzkumného projektu VaV SP/2e7/229/07 „Antropogenní tlaky na stav půd, vodní zdroje a vodní ekosystémy v české části mezinárodního povodí Labe“ a projektu SGS10/146/OHK1/2T/11 „Analýza laboratorních a terénních dat s cílem vyhodnocení a kvantifikování preferenčního proudění v půdách na různých měřících“.

Literatura

- [1] Paulin T.: *Aktualizovaná analýza rizik výsypky lomu Hájek, závěrečná zpráva*. Aquatest s.r.o., Praha 2009.
- [2] Sullivan J. B., Krieger G. R.: *Clinical environmental health and toxic exposures*. Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia 2001.
- [3] Beránek M., Havel M., Petrlík J.: *Lindan, pesticid pro černou listinu*. Ekologické sdružení Arnika, Praha 2003.
- [4] Sykes J. F., Pahwa S. B., Lantz R. B., Ward D. S.: *Numerical simulation of flow and contaminant migration at an extensively monitored landfill*, Water Resources Research, 18(6): 1687 – 1704 (1982).
- [5] Franz T. J., Rowe R. K.: *Simulation of groundwater flow and contaminant transport at a landfill site using models*. Int. Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics 17: 435 – 455 (1993).

- [6] Papadopoulou M. P., Karatzas G. P., Bougioukou G. G.: *Numerical modelling of the environmental impact of landfill leachate leakage on groundwater quality – a field application*, Environ Model Assess, 12: 43 – 54 (2007).
- [7] Šimůnek J., van Genuchten M. Th., Šejna M.: *Development and applications of the HYDRUS and STANMOD software packages and related codes*. Vadose Zone Journal 7: 587 – 600 (2008).
- [8] Schaap M. G., Leij F. J., van Genuchten M. Th.: *Rosetta: a computer program for estimating soil hydraulic parameters with hierarchical pedotransfer functions*. Journal of Hydrology 251:163 – 176 (2001).
- [9] Pivec J., Brant V.: *Evapotranspirační nároky vybraných stanovišť na území České republiky*. ČZU, Praha 2005.
- [10] Paulin T.: *Hydrologický, klimatický, hydrochemický a geodetický monitoring výsypky lomu Hájek v roce 2008, závěrečná zpráva*. Aquatest s.r.o., Praha 2008.
- [11] Eckhardt P.: *Výsypka Hájek u Karlových Varů. Posouzení vlivu ekologické zátěže*. VÚV T.G.M., Praha 2010.

Numerical Simulation of Water Dynamics and Contaminant Transport at Quarry Dump Hájek

Kateřina Holubová, David Zumr, Milena Císlerová

Department of Irrigation, Drainage and Landscape Engineering, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague, Czech Republic,

e-mail: david.zumr@fsv.cvut.cz

Summary

The paper summarizes two-dimensional numerical model of water dynamics and HCH transport in saturated and unsaturated parts of the quarry dump Hájek, Czech Republic. The simulation is based on numerical calculations using software HYDRUS. The terrain geophysical monitoring and determination of soil hydraulic characteristics in laboratory were done to determine baseline data for the model. The results of the simulation were compared with available data from continuous monitoring at the site. The simulated water fluxes and solute fluxes are overestimated compare to the monitoring. The overestimation is caused by certain model simplification and restricted input information of the locality.

Keywords: numerical modelling, geophysical methods, electrical resistivity tomography, vadose zone, HYDRUS, HCH, lindane

Předčištění odpadních vod elektrokoagulací

Pavel Krystyník^a, Petr Klusoň^a, Olga Šolcová^a a Lenka Wimmerová^b

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

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

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

Souhrn

Předkládaná studie se zabývá možností odstraňování iontů Fe^{3+} z odpadních vod elektrokoagulací, protože ionty Fe^{3+} představují zásadní komplikaci čištění těchto vod fotooxidací. Elektrokoagulace byla prováděna kontinuálně s počáteční koncentrací Fe^{3+} 100 – 1000 mg/l s různými hodnotami pH. Byla sledována účinnost odstranění Fe^{3+} a procesní parametry pro zvětšování měřítka: doba zdržení, proudová hustota a množství rozpuštěného anodického železa. Nejvyšších účinností při odstraňování iontů Fe^{3+} se dosáhlo při $\text{pH} \geq 5$, době zdržení 21 s, proudové hustotě 7,26 mA/cm² a množství rozpuštěného anodického železa 80 mg/l. Pokud zásobní roztok obsahoval více znečišťujících iontů, účinnost odstranění iontů Fe^{3+} byla nižší.

Klíčová slova: elektrokoagulace, odstranění Fe, zpracování odpadní vody

Úvod

Projekt RECHEBA (reaktivní chemická bariéra) je vyvíjen pro zpracování odpadních vod silně kontaminovaných specifickými organickými sloučeninami. Bohužel takové vody přirozeně obsahují kovové ionty, např.: Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} a další, které představují nebezpečí pro další krok čištění takovýchto vod. Následuje totiž fotooxidace organických polutantů ve fotoreaktoru skládajícího se z UV lamp a křemenné trubice jako reakční zóny. V důsledku charakteristik použitého křemenného skla dochází k nevratné depozici iontů železa na jeho povrchu. Tím se mění jeho propustnost pro světlo. Proces elektrokoagulace by měl proto odstranit Fe^{3+} ionty ještě před vstupem do fotoreaktoru a umožnit tak co nejdelší životnost křemenné trubice.

Teoretická část

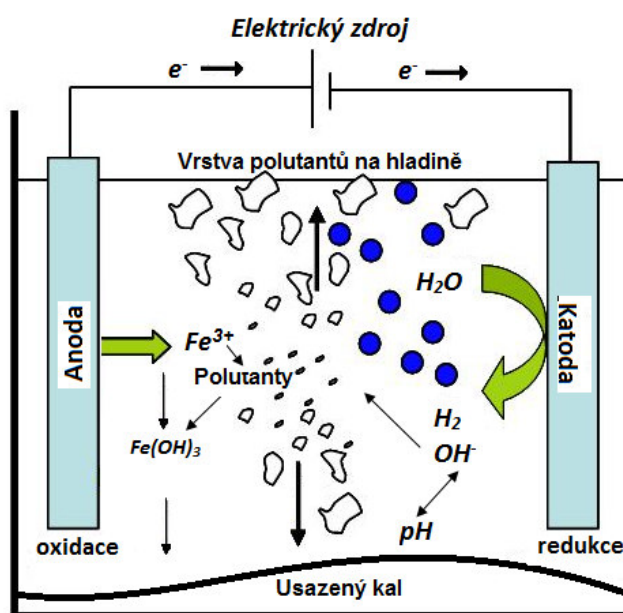
Železo je jeden z nejvíce rozšířených kovů vyskytujících se v zemské kůře. Je také velmi rozšířeno v povrchových, podzemních i odpadních vodách, nejčastěji ve formě železnatého iontu (Fe^{2+} nebo FeOH^+) a železitého iontu ve formě hydroxidů nebo komplexních sloučenin. Železo se do vod dostává průmyslovou činností, jako například těžbou železné rudy, železozpracujícím průmyslem, korozí a dalšími možnostmi [1]. Světová zdravotnická organizace vydala směrnici, která přikazuje, aby maximální obsah iontů železa v pitné vodě nepřesáhl 0,3 mg/l [2]. Odstranění iontů železa z vody je možné provádět několika metodami, např. iontovou výměnou a změkčováním vody [3], filtrací přes aktivní uhlí či další filtrační materiály [4], superkritickou fluidní extrakcí [5], bioremediací [6], vápencovým zpracováním [7], pokročilými oxidačními procesy s filtrací [8] i dalšími metodami. Mezi ně patří také standardní chemická koagulace a elektrokoagulace.

Elektrokoagulace je metoda, která využívá elektrolytického rozpouštění elektrod a vytváření hydroxidových částic ve zpracovávaném roztoku. Elektrody bývají nejčastěji vyrobeny z hliníku nebo různých druhů železa a ocelí [9]. Proces elektrokoagulace je velmi komplexní, zahrnuje několik fyzikálních i chemických jevů zároveň a využívá postupného spotřebování elektrod. Koagulanty jsou v roztoku vytvářeny přímo a celkový elektrokoagulační proces zahrnuje tyto fáze [10]:

- vytváření koagulantů elektrolytickou oxidací (rozpuštění) anody,
- interakce koagulantů s kontaminanty, které mají být z roztoku odstraněny, jejich destabilizace a rozrušení emulze,
- shlukování destabilizovaných částic a vytváření flokulátů.

Flokuláty lze popsat jako vysoce porézní částice, vytvořené z mnoha malých částic. Velikost a struktura těchto flokulátů je významným parametrem ovlivňujícím účinnost odstranění kontaminantů elektrokoagulací. Flokuláty jsou tvořeny oxidy, hydroxidy a oxyhydroxidy, které mají vysokou absorpční kapacitu, a jejich velký specifický povrch umožňuje sorbovat polutanty. Možnosti využití elektrokoagulace pro odstranění polutantů jsou velmi rozmanité, je možno odstraňovat např. arsen [11], barviva [12], chrom [13], železo [1, 14, 15] a mnoho dalších látek.

Nejjednodušší uspořádání elektrokoagulace zahrnuje jednu anodu a jednu katodu tak, jak je znázorněno na obrázku 1. Elektrody jsou připojeny k elektrickému zdroji a při průchodu elektrického proudu dochází k oxidaci anody a produkci Fe^{2+} iontů, zatímco na katodě dochází k redukci a produkci OH^- iontů a generaci H_2 .



Obrázek 1 Schéma obecného uspořádání elektrokoagulace a probíhajících elektrochemických reakcí

Elektrochemické reakce probíhající při elektrokoagulaci jsou popsány pomocí rovnic 1 – 7 [16]. Rovnice jsou uvedeny pro železnou elektrodu. Rovnice 1 představuje anodické elektrorozpuštění železa:



Rovnice 2 vyvíjení kyslíku na anodě:



Na katodě se může vyskytnout elektrodepozice železa tak, jak je znázorněno rovnicí 3:



Zároveň je však na katodě generován vodík. Při neutrálním nebo alkalickém pH probíhá generace vodíku podle rovnice 4:



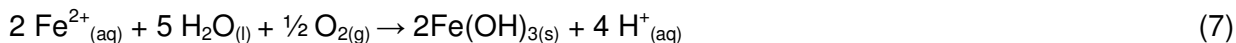
V kyselém prostředí probíhá generace vodíku podle rovnice 5:



Dále při elektrokoagulaci probíhá vytváření kovových hydroxidů. Rovnice 6 a 7 znázorňují mechanismy jejich vytváření.



Při přítomnosti kyslíku mohou být rozpuštěné Fe^{2+} dále oxidovány na Fe^{3+} a vytvořeny příslušné hydroxidy:



Teoretické množství rozpuštěného anodického železa se počítá pomocí derivace Faradayova zákona podle rovnice 8:

$$w = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} \quad (8),$$

kde w je množství rozpuštěného železa v mg/l (při průtoku 1 l zásobního roztoku elektrokoagulační celou se rozpustí dané množství Fe z elektrody v mg), I znázorňuje proud v A, t je střední doba zdržení 1 l roztoku v elektrodovém prostoru v s, M molární hmotnost Fe v g/mol, z je počet elektronů, F je Faradayova konstanta = 96 485 C/mol.

Experimentální část

Roztoky

Standardní roztoky byly připraveny rozpuštěním $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) v destilované vodě o různých koncentracích. Všechny takto připravené standardy měly velmi kyselé pH (nižší než 3). Následně bylo pH postupně upravováno na žádané hodnoty (3, 5, 7, 8). Pro úpravu pH byly použity nasycené roztoky NaOH a koncentrované HNO_3 . Pokud měl zásobní roztok obsahovat i ionty Mg a Mn, byly použity tyto soli – $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich).

Vybavení

Experimenty byly prováděny v elektrokoagulační cele EC270 x 1. Na začátku se pracovalo pouze s jedním elektrodovým kanálem. Elektrody (anoda i katoda) byly vyrobeny z měkké oceli a ostatní elektrody byly nahrazeny plastovými. Prostor mezi ostatními elektrodami byl vyplněn nevodivou pěnovou gumou. Specifický povrch elektrody byl 115,5 cm² (rozměry: 21 x 5.5 x 0.1 cm). Vzdálenost elektrod byla 6 mm a objem jednoho elektrodového kanálu činil 69,3 cm³. Elektrokoagulace včetně anodického rozpouštění železa byly prováděny při pokojové teplotě. Tyto podmínky byly použity také při optimalizaci hodnot parametrů pro odstraňování Fe iontů.

Proud do elektrod byl přiváděn pomocí Thurlby Thandar Instruments PL330QMD. Elektrický výkon byl 90 W (30 V, 3 A) a jednotka pracovala za konstantního proudu. Pro dávkování standardních roztoků bylo použito čerpadlo Cole-Parmer Masterflex L/S.

Analýzy

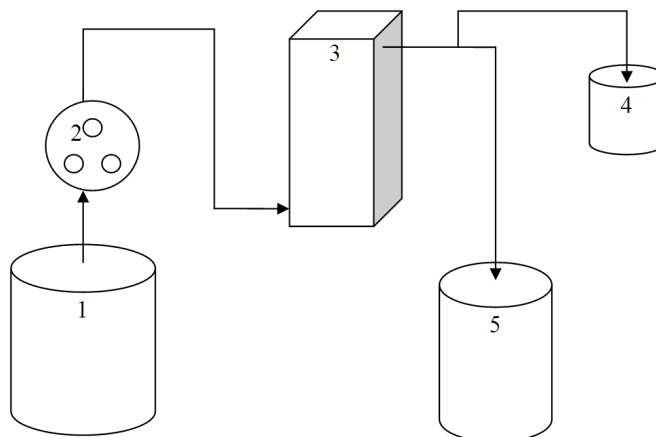
Měření pH a vodivosti standardních roztoků i vzorků zpracovaných elektrokoagulací bylo prováděno pH metrem Hanna Instruments HI 98129 'Combi' pH, EC/TDS, vhodným i pro měření teploty. Vzorky zpracované elektrokoagulací byly podrobeny AAS (Atomová Absorpční Spektroskopie) na přístroji Varian Spectra AA 220FS, pomocí které byla zjištěna residuální (zbytková) koncentrace Fe iontů ve zpracovaných vzorcích.

Metodika

Před experimentem byly elektrody ponořeny do 3% roztoku H_3PO_4 na 30 – 60 min, aby byla odstraněna povrchová rez a byla zajištěna jejich správná funkčnost. Funkčnost elektrod byla ověřena formací zelených částic $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a pozorovatelnou generací bublinek znamenající produkci vodíku. Jako testovací činidlo je možno použít jakýkoliv roztok elektrolytu o neutrálním pH. Počáteční množství rozpuštěného anodického Fe^{2+} bylo stanoveno na 26 ppm (0,46 mmol/l) a zvyšováno až do 527 ppm (9,49 mmol/l).

Elektrokoagulace byla prováděna kontinuálně. Standardní roztok byl čerpán do elektrokoagulační cely konstantní rychlostí 200 ml/min a střední doba zdržení roztoku mezi elektrodami byla přibližně 21 s.

Proud byl nastavován v rozmezí 0,3 – 6 A k dosažení vypočtených rychlostí rozpouštění elektrod. Vzorky na výstupu z elektrokoagulační cely byly odebírány do 1l kádinek a umísťovány do flokulátoru STUART SW 6. Zde byly míchány rychlostí 25 rpm po dobu 60 minut. Míchání pomáhá vytváření agregátů, jejich usazování a oddělování od roztoku. Mícháním se do roztoku zavádí vzdušný kyslík, který pomáhá oxidaci z Fe^{2+} na Fe^{3+} a vytváření $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Po hodinovém míchání následovala hodina ponechání vzorků v klidu, kdy probíhalo usazování agregátů. Poté bylo odebráno 10 ml vzorku pro zjištění residuální koncentrace iontů železa. Zbytek vzorku byl použit pro měření pH a vodivosti. Schéma procesu je znázorněno na obrázku 2.



Obrázek 2 Schéma uspořádání elektrokoagulačního experimentu: 1. Nádrž se zásobním roztokem; 2. Čerpadlo; 3. Elektrokoagulační celi; 4. Odběr vzorku do 1l kádinky; 5. Odpadní nádrž

Tabulka 1 ukazuje hlavní elektrochemické procesní parametry. Teoretická rychlost rozpouštění byla vypočtena pomocí derivace Faradayova zákona (rovnice 8)

Tabulka 1 Elektrochemické procesní parametry za konstantního toku 200 ml/min

Množství rozp. anodického Fe^{2+} (ppm)	Vstupní proud (A)	Proudová hustota (mA/cm^2)
26	0,305	2,64
50	0,582	5,04
79	0,916	7,93
105	1,222	10,58
132	1,527	13,22
158	1,833	15,87
184	2,138	18,51
263	3,054	26,44
395	4,582	39,67
527	6,108	52,88

Výsledky a diskuse

Počáteční experimenty byly provedeny s koncentrací Fe^{3+} iontů 100 ppm. Bylo zjištěno, že následné míchání vzorku po výstupu z elektrokoagulační cely napomáhá lepší tvorbě agregátů a odstranění Fe^{3+} z vody. Z tohoto důvodu jsou zde prezentovány pouze výsledky pro míchané vzorky. Tabulka 2 ukazuje residuální koncentrace Fe^{3+} iontů v závislosti na rozpouštění elektrod pro různé hodnoty pH a počáteční koncentraci Fe^{3+} 100 ppm. Úprava pH probíhala pomocí nasyceného roztoku NaOH, s vyšším pH ale nastával srážecí efekt v důsledku chemické koagulace, který některé ionty vysrážel již před vstupem do cely. Při vyšší počáteční koncentraci Fe^{3+} bylo možné pozorovat dřívější srážení tohoto iontu (z hlediska zvyšujícího se pH).

Tabulka 2: Residuální koncentrace Fe^{3+} při různých hodnotách pH v závislosti na rychlosti rozpouštění elektrod při konstantním toku 200 ml/min

Proudová hustota [mA/cm ²]	Množství rozp. anodického Fe^{2+} [ppm]	Residuální koncentrace Fe při pH [ppm]			
		3	5	7	8
2,43	26	x	x	13	x
5,04	50	x	2,8	0,3	x
7,26	79	135,6	0,7	0,1	0,5
10,62	105	160,6	3	x	2,2
13,20	132	181,0	2,9	2,1	2,7
15,85	184	181,3	3,2	2,3	2
26,46	263	39,3	x	2,6	x

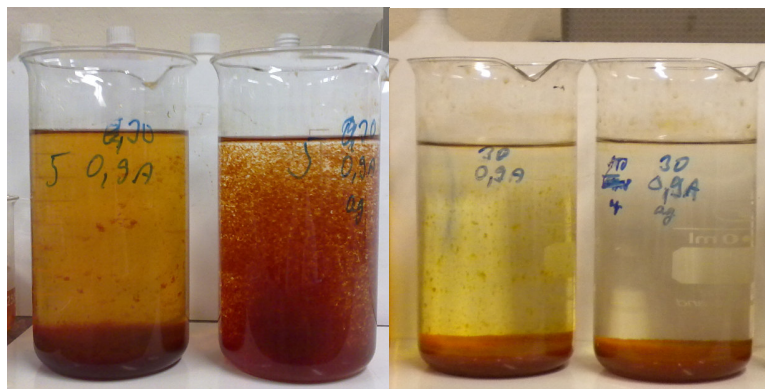
Z tabulky 2 je zřejmé, že nejnižších hodnot residuálních koncentrací bylo dosaženo při proudové hustotě 7,26 mA/cm² a množství rozpouštěného anodického Fe^{2+} 80 ppm pro interval pH = 5 – 8. Pro pH = 3 je vidět určitý stupeň odstranění železa až při velmi vysokých hodnotách proudové hustoty a rozpouštění anody (26,46 mA/cm², 263 ppm). Při těchto hodnotách ale docházelo k produkci magnetitu (Fe_3O_4), jehož výskyt je z hlediska elektrokoagulace nežádoucí (magnetit zhoršuje tvorbu agregátů a jejich oddělování od kapalné fáze).



Obrázek 3 Efekt tvorby magnetitu; vlevo hodinu usazený vzorek, vpravo čerstvě odebraný

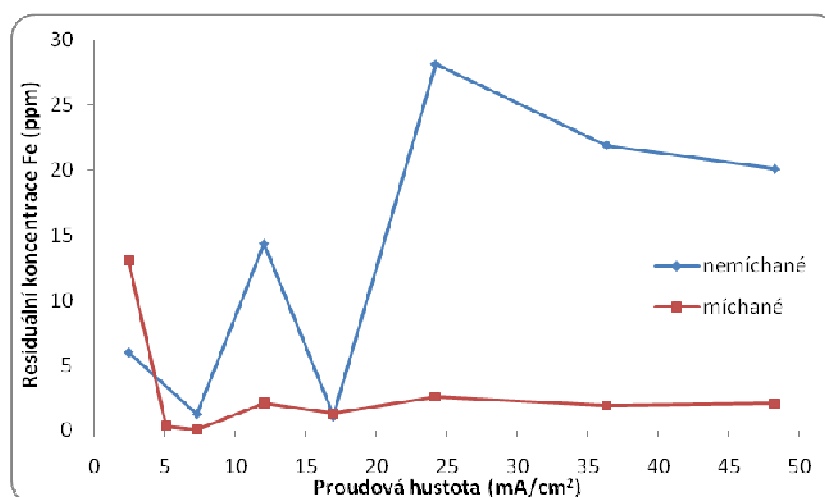
Pro všechny vzorky se magnetit vyskytoval od proudových hustot 13,2 mA/cm² a množství rozpouštěného anodického Fe^{2+} 132 ppm. Pro pH = 3 se vyskytovala vyšší koncentrace Fe iontů než ve standardním roztoku. To je způsobeno rozpouštěním elektrody a nedostatečným stupněm odstranění Fe. Buňky s „x“ značí, že pro tyto parametry neprobíhalo měření. Efekt míchání na tvorbu a usazování agregátů je zřejmý z obrázku 4.

Lokální minimum residuálních koncentrací objevující se v tabulce 2 může mít několik důvodů. Residuální koncentrace je funkcí pH, čím je nižší pH zpracovaných vzorků, tím je vyšší residuální koncentrace. Dalším důležitým parametrem je míchání zpracovaných vzorků. Při nízkém množství rozpouštěného anodického Fe^{2+} se mohou vytvářet menší agregáty, které se hůře usazují, a proto se může objevit vyšší residuální koncentrace. Pro vyšší množství rozpouštěného Fe^{2+} je pravděpodobné, že pro lepší tvorbu agregátů a jejich usazení je potřebná vyšší rychlost míchání.



Obrázek 4: Efekt míchání na tvorbu agregátů; zleva doprava – nemíchaný vzorek, míchaný vzorek ihned po zamíchání, nemíchaný vzorek po hodině usazování a míchaný vzorek po hodině usazování

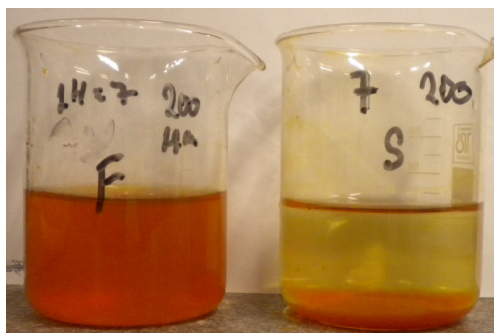
Na levé části obrázku 4 lze vidět porovnání míchaného a nemíchaného vzorku, který byl již hodinu ponechán v klidu. Pravá část obrázku 4 porovnává tyto vzorky po další hodině. Z obrázku 4 je jasně zřejmé, jak zahrnutí míchání pomáhá tvorbě a usazení agregátů a účinnější separaci. Efekt míchání na residuální koncentraci Fe iontů je zřejmý z obrázku 5.



Obrázek 5: Porovnání residuálních koncentrací Fe^{3+} pro míchané a nemíchané vzorky při $\text{pH} = 7$ v závislosti na proudové hustotě při konstantním průtoku 200 ml/min

Obrázek 5 ukazuje, že efekt míchání je velmi významný. V procesně zajímavém intervalu proudových hustot je residuální koncentrace Fe míchaných vzorků nižší, než u nemíchaných.

Experimenty s vyšší počáteční koncentrací byly provedeny pro hodnoty $\text{pH} = 5$ a $\text{pH} = 7$. Hodnota $\text{pH} = 3$ nebyla zahrnuta, jelikož určitý stupeň odstranění Fe byl pozorován v oblasti tvorby magnetitu. $\text{pH} = 8$ také nebylo proměřováno, neboť efekt chemické koagulace vysrážel všechny ionty Fe ještě před vstupem do cely. Určitý stupeň vysrážení byl však pozorován i při $\text{pH} = 5$ a $\text{pH} = 7$. Efekt vysrážení způsobeným chemickou koagulací je vidět na obrázku 6.



Obrázek 6: Efekt srážení; zleva doprava – po chemické koagulaci a hodině usazování

Obrázek 6 porovnává čerstvé (F) a usazené (S) vzorky zásobního roztoku při $\text{pH} = 7$, vzorek F byl odebrán o hodinu později z míchané nádrže než vzorek S, který byl ponechán hodinu v klidu. Stejná procedura byla také provedena s vzorkem o $\text{pH} = 5$ a podobný efekt se potvrdil, ale stupeň vysrážení Fe iontů byl nižší. Tabulka 3 shrnuje residuální koncentrace Fe ve zpracovaných vzorcích při počáteční koncentraci 200 ppm.

Tabulka 3: Residuální koncentrace Fe^{3+} s počáteční koncentrací 200 ppm při konstantním průtoku 200ml/min

Proudová hustota [mA/cm ²]	Množství rozp. anodického Fe^{2+} [ppm]	Residuální koncentrace Fe při pH [ppm]			
		3	5	7	8
5,04	50	x	1,8	0,3	x
7,94	80	x	3,0	0,6	x
10,00	100	x	4,4	0,9	x
16,07	160	x	6,7	1,3	x

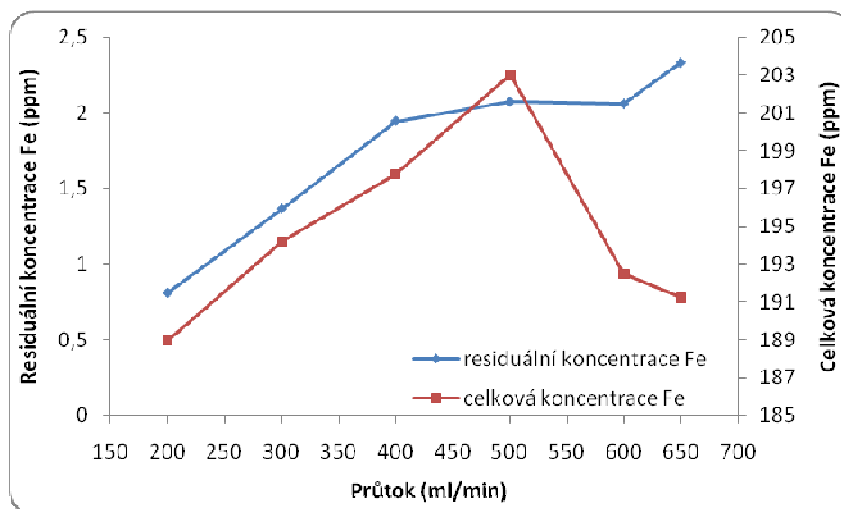
Z tabulky 3 je zřejmé, že nejvyšší účinnost odstranění Fe iontů je při proudové hustotě 5,04 mA/cm² a množství rozpuštěného anodického Fe^{2+} 50 ppm. Pro neutrální pH je vysoká účinnost také při vyšších hodnotách proudové hustoty. Současně se potvrdilo, že proudová hustota 16,07 mA/cm² již leží v oblasti tvorby magnetitu.

Další experimenty s počáteční koncentrací 100 ppm byly prováděny s postupně rostoucím průtokem vody tak, aby množství rozpuštěného anodického Fe^{2+} bylo drženo na konstantní hodnotě 80 ppm. To bylo zajištěno rostoucím vstupním proudem a také proudovou hustotou. Konstantní rozpouštěné množství zamezilo případné tvorbě magnetitu, který by se automaticky vytvářel s rostoucí proudovou hustotou. Byly odebrány dva vzorky, jeden litrový vzorek byl podroben hodinovému míchání a v 50 ml vzorku byl zjišťován celkový obsah iontů železa (včetně anodického Fe^{2+}). Před analýzou celkového obsahu iontů byly vzorky silně míchány, aby bylo zajištěno jejich rovnoměrné rozložení v celém objemu. Tabulka 4 zobrazuje elektrochemické parametry experimentů se zvyšujícím se průtokem.

Tabulka 4: Elektrochemické parametry pro experiment s rostoucím průtokem

Průtok [ml/min]	Doba zdržení [s]	Proud [A]	Množství rozp. anodického Fe [ppm]
200	21	0,92	74,5
300	14	1,38	79,8
400	10	1,84	83,3
500	8	2,30	88,6
600	7	2,76	78,1
650	6	3,04	76,8

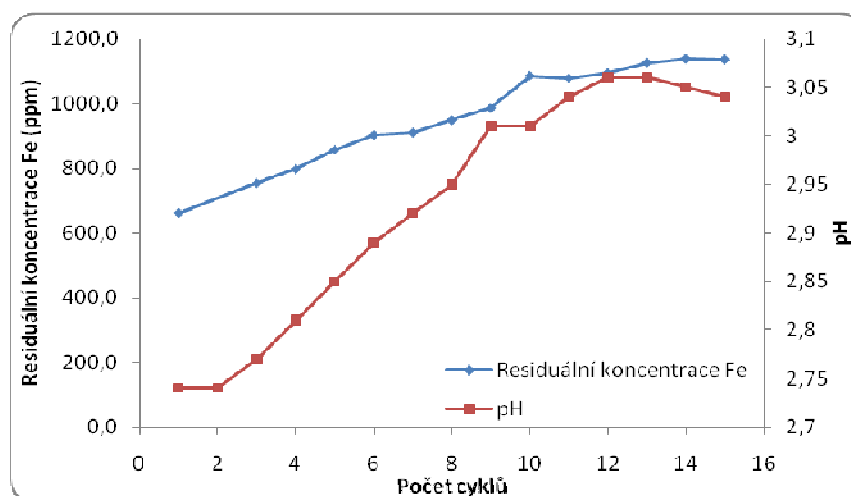
Z tabulky 4 je zřejmé, že teoreticky vypočtená rychlost rozpouštění elektrod (podle rovnice 8) nevykazuje příliš velké odchylky od skutečných hodnot. Určité kolísání je na první pohled patrné, nicméně teorie a praxe se nikdy neshoduje a rozdíl ± 8 ppm není příliš vysoký. Obrázek 7 ukazuje residuální koncentraci Fe iontů ve zpracovaných vzorcích a celkový obsah Fe iontů.



Obrázek 7: Residuální a celková koncentrace Fe^{3+} v závislosti na průtoku

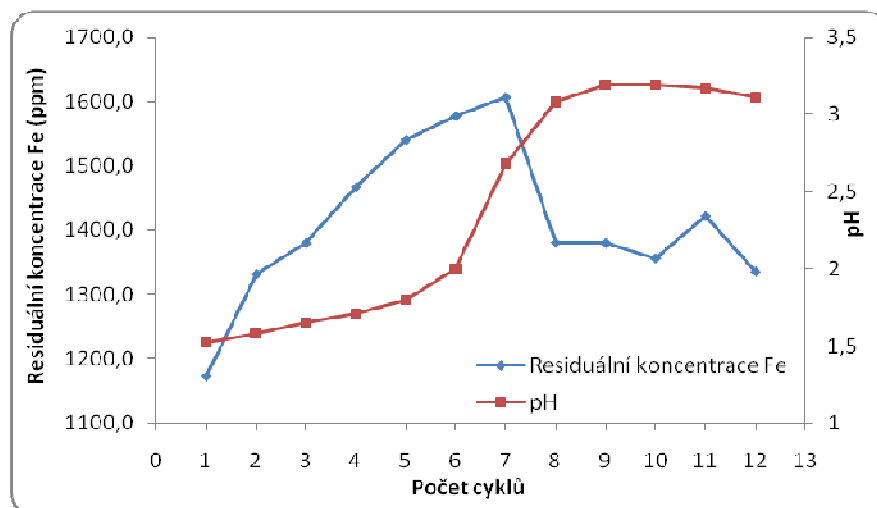
Obrázek 7 znázorňuje, že čím nižší průtok (delší doba zdržení), tím nižší residuální koncentrace Fe. Z obrázku je ovšem také patrné, že se nevyskytuje jednoznačná závislost residuální koncentrace Fe na jeho celkové koncentraci. V oblasti průtoku 600 ml/min a výše je zřetelný pokles celkového obsahu Fe, zatímco residuální koncentrace Fe vzrostla. Experimentálně bylo potvrzeno, že při průtoku 200 ml/min lze dosáhnout residuální koncentrace menší než 1 ppm.

Experimenty s počáteční koncentrací 500 a 1000 ppm byly provedeny bez úpravy pH, protože počáteční koncentrace Fe iontů je vysoká a efekt chemické koagulace by nastal velmi brzy (z hlediska zvyšujícího se pH). Pracovalo se s celým průchozím elektrodovým prostorem (8 aktivních anodických a 8 katodických povrchů). Střední doba zdržení a množství rozpuštěného anodického Fe^{2+} byly drženy na hodnotách 21 s a 80 ppm, které se jeví jako neúčinnější pro odstraňování Fe iontů. Pracovalo se s recyklem a formace OH^- iontů na katodě měla zvyšovat pH přirozeně. Obrázek 8 charakterizuje průběh experimentů s počáteční koncentrací 500 ppm.



Obrázek 8: Průběh experimentu s počáteční koncentrací Fe^{3+} 500 ppm sledující residuální koncentrace a pH při konstantním průtoku 1600 ml/min

Z obrázku 8 je patrné, že přirozený nárůst pH byl velmi pozvolný a ve 14. a 15. cyklu byl zřetelný mírný pokles v pH. S rostoucím počtem cyklů byla pozorovatelná také rostoucí residuální koncentrace Fe, způsobená rozpouštěním elektrod. Vzorek byl vždy odebírán do 1l kádinky a míchán ve flokulátoru. Takto nízké pH ovšem nedovolilo vytváření agregátů $\text{Fe}(\text{OH})_3$, a proto byl experiment zastaven po 15 cyklech. Podobný průběh experimentu byl sledován i pro počáteční koncentraci 1000 ppm. Experiment byl však prováděn při vyšší hodnotě rozpouštění elektrod, a to 260 ppm, při které nastal určitý stupeň snížení koncentrace Fe^{3+} (viz tabulka 2).



Obrázek 9: Průběh experimentu s počáteční koncentrací Fe^{3+} 1000 ppm sledující residuální koncentraci a pH při konstantním průtoku 1600 ml/min

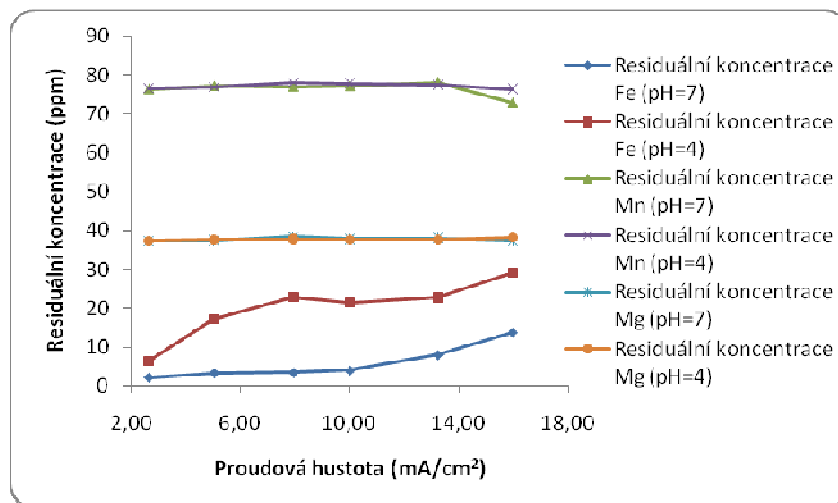
Z obrázku 9 je zřejmé, že přirozený nárůst pH byl opět pozorovatelný. Po 7 cyklech je patrný určitý pokles residuální koncentrace Fe, která byla stále vyšší než počáteční. Po 12 cyklech byl experiment zastaven, protože nenastal žádný významný pokles residuální koncentrace a pH nenarůstalo. Z obrázků 8 a 9 lze vyčíst, že nízké počáteční pH musí být upraveno na vyšší hodnoty, aby bylo odstraňování Fe iontů možné i navzdory chemické koagulaci. Obrázky 8 a 9 tak potvrzují výsledky znázorněné v tabulce 2, tj. že úprava pH na hodnotu kolem 5 je nezbytná.

Další experimenty byly prováděny s obsahem více iontů v zásobním roztoku. Kromě Fe^{3+} iontů byly rozpuštěny také ionty Mn^{2+} a Mg^{2+} a počáteční koncentrace všech iontů byla 100 ppm. Pracovalo se bez recyklu a s jedním otevřeným elektrodovým kanálem (1 anoda a 1 katoda) při průtoku 200 ml/min a škále rozpouštění elektrody od 26 ppm do 130 ppm. pH bylo před počátkem upraveno na hodnotu 4. Přítomnost dalších iontů urychlila efekt chemické koagulace, jak je zřejmé z porovnání čerstvého a hodinu usazeného roztoku (obrázek 10).



Obrázek 10: Porovnání čerstvého (vlevo) a 1 hodinu usazeného (vpravo) zásobního roztoku obsahující Fe^{3+} , Mg^{2+} a Mn^{2+} ionty

Následně bylo pH upraveno na hodnotu 7. Obrázek 11 shrnuje residuální koncentrace všech iontů obsažených v zásobním roztoku.



Obrázek 11: Residuální koncentrace Fe^{3+} , Mg^{2+} a Mn^{2+} iontů při konstantním průtoku 200 ml/min

Z obrázku 11 je zřejmé, že v přítomnosti dalších iontů se účinnost odstranění Fe snižuje. Při pH 7 je účinnost odstranění Fe vyšší než pro pH 4. V případě ostatních iontů se účinnost odstranění ukázala jako konstantní v celém zkoumaném intervalu proudových hustot a rychlostí rozpouštění elektrod. Pro Mg^{2+} byla účinnost kolem 60 %, zatímco pro Mn^{2+} pouze kolem 25 % a to i přes to, že při vyšším tempu rozpouštění elektrod je zde patrný mírný pokles v residuální koncentraci.

Závěr

Elektrochemické rozpouštění elektrod v intervalu 50 – 80 ppm a pH 5 – 8 se jeví jako optimální pro odstraňování Fe^{3+} iontů při počáteční koncentraci 100 a 200 ppm, přičemž se dosáhlo residuální koncentrace Fe^{3+} nižší než 1 ppm. Při pH = 3 se projevila nižší účinnost odstraňování Fe^{3+} iontů, která nastala až při množství rozpuštěného anodického Fe^{2+} 260 ppm, zde však docházelo k tvorbě nežádoucího magnetitu. Zařazení stupně míchání po elektrokoagulačním zpracování napomáhá flokulaci a odstranění Fe^{3+} z roztoku. Při experimentech se zvyšujícím se průtokem nastala nejvyšší účinnost odstranění Fe^{3+} při hodnotě průtoku 200 ml/min a době zdržení 21 s. Pro směs iontů (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}) byla maximální účinnost odstranění Fe^{3+} nižší než pro roztoky obsahující pouze ionty Fe^{3+} , kdežto pro Mn^{2+} a Mg^{2+} byla účinnost konstantní. Navrhované optimální parametry pro zvětšování měřítka jsou: doba zdržení (kolem 21 s), proudová hustota ($7,26 \text{ mA/cm}^2$) a množství rozpouštěného anodického Fe^{2+} (80 ppm).

Seznam symbolů

AAS	Atomová absorpční spektroskopie
F	Faradayova konstanta (= 96 485 C/mol)
I	Elektrický proud (A)
M	Molární hmotnost (g/mol)
ppm	parts per milion (částic na milion)
t	Střední doba zdržení – (s)
UV	Ultrafialové záření
w	Množství elektrolyticky rozpuštěného železa (mg/l)
z	Počet elektronů

Poděkování

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

Literatura

- 1) Ghosh D., Solanki H., Purkait M.K.: *J. Hazard. Mater.* 155, 135 (2008).
- 2) WHO Guidelines for Drinking Water, *Health criteria and other supporting information*, 2nd edition, WHO, Geneva (1996).
- 3) Vaaramaa K., Lehto J.: *Desalination* 155, 157 (2003).
- 4) Munter R., Ojaste H., Sutt J.: *J. Environ. Eng.* 131, 1014 (2005).
- 5) Andersen W.C., Bruno T.J.: *Anal. Chim. Acta* 485, 1 (2003).
- 6) Berbenni P., Pollice A., Canziani R., Stabile L., Nobili F.: *Bioresour. Technol.* 74, 109 (2000).
- 7) Aziz H.A., Yusoff M.S., Adlan M.N., Adnan N.H., Alias S.: *Water Manage.* 24, 353 (2004).
- 8) Ellis D., Bouchard C., Lantagne G.: *Desalination* 130, 255 (2000).
- 9) Koparal A. S., Ögütveren, Ü. B.: *Int. J. Environ. Stud.* 59, 323 (2002).
- 10) Mollah Y. M. A., Schennach R., Parga J. R., Cocke D. L.: *J. Hazard. Mater.* B84, 29 (2001).
- 11) Balasubramanian N., Kojima T., Srinivasakannan C.: *Chem. Eng. J.* 155, 76 (2009).
- 12) Phalakornkule Ch., Polgumhang S., Tongdaung W., Karakat B., Nuyut T.: *J. Environ. Manage.* 91, 918 (2010).
- 13) Akbal F., Camci S.: *Desalination*, in Press.
- 14) Vasudevan S., Lakshmi J., Sozhan G.: *Clean* 37, 45 (2009).
- 15) Vasudevan S., Jayaraj J., Lakshmi J., Sozhan G.: *Korean J. Chem. Eng.* 26, 1058 (2009).
- 16) Moreno, H. A., Cocke, D. L., Gomes, J. A. G., Morkovsky, P., Parga, J. R., Peterson, E., Garcia, C.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 2275 (2009).

Pretreatment of wastewater by electrocoagulation

Pavel Krystyník^a, Petr Kluson^a, Olga Solcova^a and Lenka Wimmerova^b

^a Institute of Chemical Process Fundamentals of the ASCR, v. v. i., Rozvojova 135/2, 165 02 Prague 6, Czech Republic

^b Dekonta, a. s., Dretovice 109, 273 42 Stehelceves, Czech Republic

Summary

The aim of this study was to explore a possibility of Fe^{3+} removal from waste water using electrocoagulation. Fe^{3+} ions present significant complication for a photooxidation process used as a further purification step of such wastewater. The electrocoagulation process was carried out continuously in solutions with initial Fe^{3+} concentrations in the range of 100 – 1000 mg/l at various pH values. The efficacy of Fe^{3+} removal was observed, and the scaling-up process parameters were determined, e.g. retention time, current density and electrochemical dosing of Fe from the electrode. The highest degree of Fe^{3+} removal was observed for pH values above 5, the residence time of 21 s, current density of 7.26 mA/cm² and the dosing rate 80 mg/l. In the case when solution contained more polluting ions degree of Fe^{3+} removal decreased.

Keywords: electrocoagulation, Fe removal, wastewater treatment

Odstraňování fenolu elektrochemickou oxidací s využitím kompozitní uhlíkové elektrody

Roman Slavík, Markéta Julinová, Markéta Beranová

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín

e-mail: slavik@ft.utb.cz

Souhrn

V práci bylo studováno použití kompozitní uhlíkové elektrody při odstraňování fenolu elektrochemickou oxidací. Kompozitní elektroda sestávala z vodivé složky (grafitový prášek) a pojiva, tvořeného anorganickým polymerem. Odstraňování fenolu probíhalo v průtočném reaktoru při různých provozních podmínkách. Bylo zjištěno, že oxidací fenolu vzniká benzochinon, přičemž oba lze detekovat UV/VIS spektroskopii. Proces oxidace nejvíce ovlivňovala proudová hustota a koncentrace H_2SO_4 v systému. V daném uspořádání aparatury byly nalezeny optimální podmínky pro oxidaci fenolu: proudová hustota $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, koncentrace H_2SO_4 $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a koncentrace fenolu přibližně $250 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

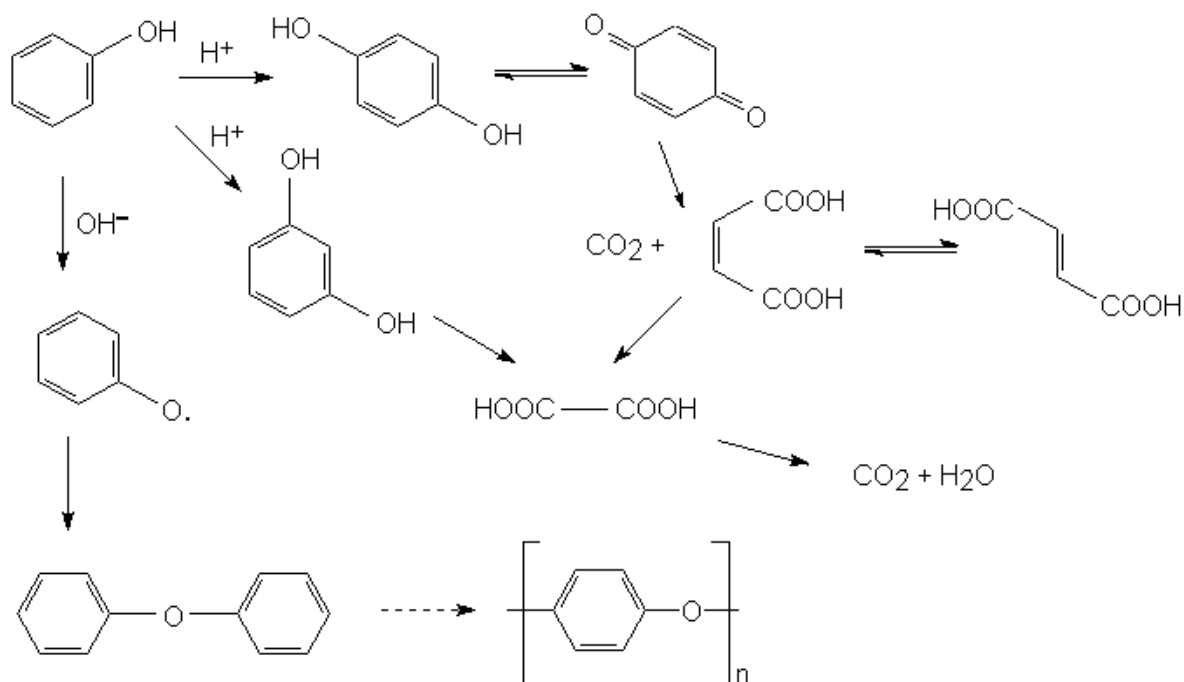
Klíčová slova: čištění odpadních vod, fenol, benzochinon, proudová hustota, elektrochemická oxidace, kompozitní uhlíková elektroda, UV-VIS spektroskopie

Úvod

V posledním desetiletí byla vyvinuta řada nových technologií pro odstraňování organických i anorganických látek z průmyslových odpadů, přírodních i odpadních vod. Mezi tyto technologie se řadí i pokročilé elektrochemické oxidační procesy (AEOPs), při nichž je dosahováno vyšší účinnosti čistícího procesu a vyšší rychlosti odstraňování kontaminantů.¹⁻⁴

Elektrochemická oxidace byla vyvinuta speciálně za účelem mineralizace organických látek při dezinfekci pitných vod a čištění odpadních vod, avšak její aplikace lze nalézt i v elektrosyntéze organických látek³⁻⁵. Proces je založen na přímém nebo nepřímém generování $\cdot\text{OH}$ radikálů na anodě, které reagují neselektivně s organickými látkami za postupného vzniku dehydrogenovaných nebo hydroxylovaných derivátů, v konečném důsledku může dojít až k úplné mineralizaci organické látky za vzniku CO_2 a vody. Anody pro přímou elektrooxidaci při vyšších potenciálech jsou vyráběny z Pt, Pd, C, IrO_2 , RuO_2 , TiO_2 , dopovaného SnO_2 , dopovaného a nedopovaného PbO_2 , případně borem dopovaného diamantu (BDD). V případě nepřímé elektrooxidace je snaha zabránit rozpadu elektrod a přímé výměně elektronů mezi organickou látkou a povrchem anody. Toho lze dosáhnout použitím redoxních párů kovů – $\text{Ag}^{(\text{I/II})}$, $\text{Ce}^{(\text{III/IV})}$, $\text{Co}^{(\text{II/III})}$, $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ a $\text{Mn}^{(\text{II/III})}$, nebo silných oxidačních činidel – chlor, ozón, H_2O_2 , peroxosíran, apod. Tento typ elektrooxidace je označován jako zprostředkovaná elektrochemická oxidace (MEO).^{3, 6, 7}

Z pohledu ceny uvedených materiálů používaných pro elektrody patří mezi jeden z nejlevnějších uhlík (cena uhlíkové elektrody se pohybuje přibližně okolo 250 Kč/ks , naopak cena např. Ti elektrody 1500 Kč/ks), který má velký povrch a může tak kombinovat adsorpci a elektrochemickou oxidaci. Pro přípravu elektrod lze použít uhlík ve formě porézního materiálu, pelet, pasty, vláken, skelného uhlíku, prášku nebo vylisovaný do různých tvarů. Druhou složkou pro přípravu elektrod bývá buď elektrochemicky inertní a hydrofobní kapalina (Nujol, aj.) nebo různé organické polymery (PVC, PE, atd.), čímž získáme tzv. pastové nebo kompozitní elektrody. Různé typy uhlíkových elektrod již byly použity pro oxidaci fenolu, chlorfenolů, barviv a odpadních vod.^{3, 8} Bylo zjištěno, že na mechanismus odstraňování fenolických látek pomocí elektrochemické oxidace za použití uhlíkových elektrod má významný vliv hodnota pH prostředí, Na **obrázek 1**. Lze vidět, že v kyselém prostředí může dojít až k celkové mineralizaci fenolu, naopak v zásaditém prostředí dochází k polymerizaci a vzniku polyfenolů.



Obrázek 1: Mechanismus přeměny fenolu při elektrochemické oxidaci v závislosti na pH prostředí^{1,2,5}.

Cílem této práce bylo ověřit použití kompozitní uhlíkové elektrody, v níž je pojivem anorganický polymer, při elektrochemické oxidaci. Druhým cílem práce bylo studium elektrochemické oxidace fenolu a nalezení vhodných provozních podmínek.

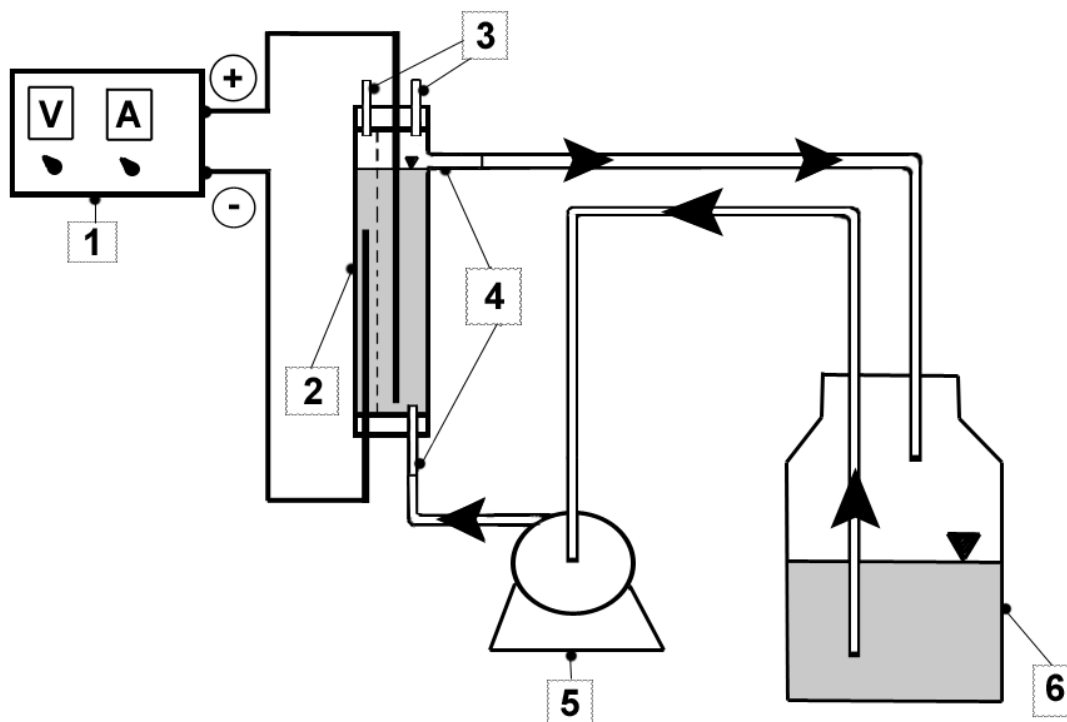
Experimentální část

1. Příprava kompozitní elektrody

Příprava elektrody sestávala ze dvou kroků. V prvním kroku byla připravena směs anorganického polymeru tak, že se smíchal metakaolín (Sedlecký kaolín, a.s.) s roztokem draselného vodního skla ($M_S = 1,7$; Koma, s.r.o.) a vzniklá kašovitá směs se míchala po dobu 5 min. V druhém kroku byl za stálého míchání do této směsi přidán grafitový prášek (Merck Chemicals, Czech Republic) a konzistence směsi byla upravena přidávkou destilované vody. Nakonec byla směs vpravena do plastových válcových vzorkovnic, které byly následně uzavřeny a ponechány v klidu po dobu 24 h při laboratorní teplotě, aby proběhla polymerizace. Poté byly elektrody vyjmuty ze vzorkovnic a skladovány v uzavíratelném polyethylenovém pytlíku umístěném v exsikátoru při teplotě 25 °C do doby použití.

2. Uspořádání elektrochemického oxidačního experimentu

Na **obrázek 2** je zobrazeno schematické uspořádání aparatury použité pro elektrochemickou oxidaci modelové odpadní vody obsahující fenol. Všechny experimenty byly prováděny v průtočném uspořádání. Katodou byl měděný drát, který byl od anody (kompozitní elektrody) oddělen polopropustnou membránou (Nafion 111), vzdálenost mezi elektrodami byla 1 cm. Elektrické napětí a proud byly na elektrody přiváděny z laboratorního zdroje (Matrix MPS-3005S), který umožňoval nastavení napětí v rozsahu 0 – 30 V a proudu v rozsahu 0 – 5 A.



Obrázek 2: Schematické uspořádání experimentální aparatury

(1 – laboratorní regulovatelný zdroj stejnosměrného napětí; 2 – průtočná cela s polopropustnou membránou a elektrodami; 3 – odplyňovací otvory; 4 – vstup a výstup simulované odpadní vody do aparatury; 5 – peristaltické čerpadlo; 6 – zásobní láhev s modelovou odpadní vodou).

Před započítím experimentu bylo do zásobní láhve nalito 490 ml roztoku fenolu, do něhož bylo následně přidáno 10 ml roztoku kyseliny sírové, tak aby jejich koncentrace v celkovém objemu 500 ml připravené modelové odpadní vody odpovídaly parametrům experimentů uvedeným v tabulce 1. Roztok modelové odpadní vody byl čerpán konstantní rychlostí $500 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ z 1l zásobní láhve do průtočné cely pomocí peristaltického čerpadla, a následně vrácen zpět do zásobní láhve. Vzorky pro analýzu byly odebírány na výstupu z průtočné cely. Analýza vzorků byla prováděna v křemenné kyvetě o tloušťce 1 cm pomocí UV/VIS spektrometru (UNICAM UV 500, Thermo Spectronic, UK), kdy při vlnové délce 270 nm byl sledován obsah fenolu a při vlnové délce 245 nm obsah benzochinonu.

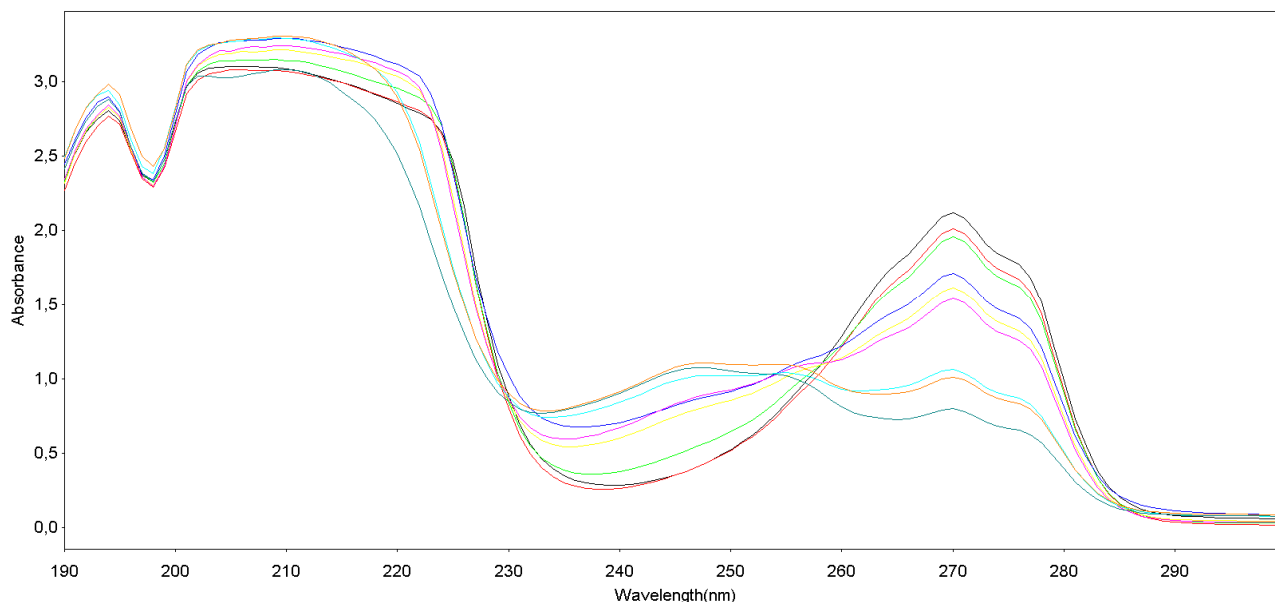
Tabulka 1: Parametry experimentů elektrochemické oxidace modelové odpadní vody

Koncentrace fenolu $[\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}]$	1000	500	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
koncentrace H_2SO_4 $[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$	1	1	1	0	0,01	0,1	0,5	2	1	1	1	1	1	1	1
proudová hustota $[\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}]$	100	100	100	100	100	100	100	100	10	30	50	80	150	200	250

Výsledky a diskuse

Při rozboru UV spekter (**obrázek 3**) lze vidět, že na počátku experimentu při vlnové délce 270 nm dosahuje fenol maximální hodnotu absorbance. V průběhu experimentu se tato hodnota snižuje, a ve spektru se vyskytuje druhé maximum absorbance benzochinonu při vlnové délce 245 nm, které postupně roste. Při vlnové délce 210 nm se nachází maximum absorbance kyseliny maleinové, které se však překrývá s absorbancí π -systému benzenového jádra (okolo 200 nm).

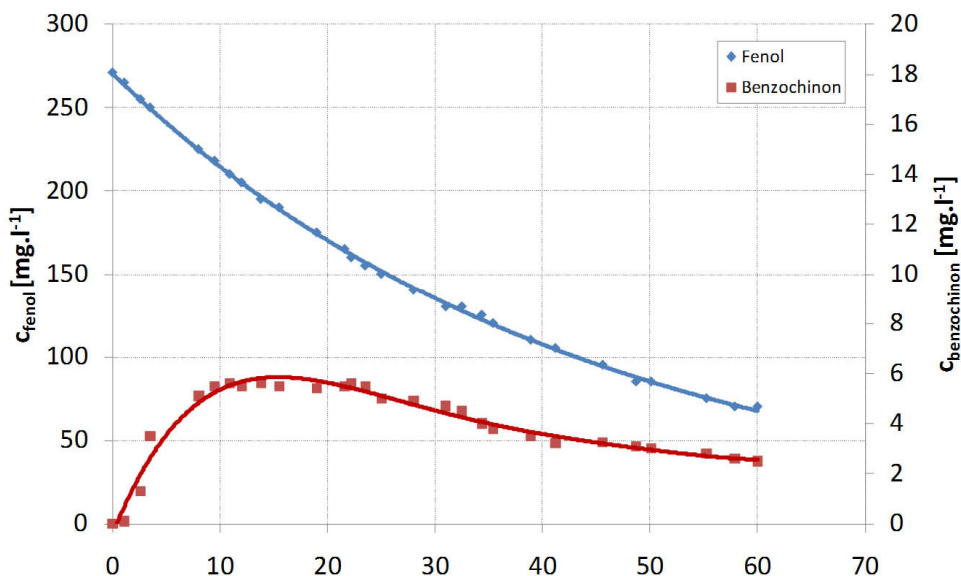
Na obrázku 4 lze vidět, že v průběhu oxidace fenolu se jeho koncentrace postupně snižuje, zatímco koncentrace benzochinonu nejprve narůstá, a přibližně po 20 h dochází k jejímu postupnému poklesu. Lze tedy předpokládat, že elektrochemická oxidace je konsektivní (následnou) reakcí. Sledováním změn UV spekter při elektrochemické oxidaci fenolu pomocí kompozitní uhlíkové elektrody (obrázek 1) bylo zjištěno, že fenol je postupně oxidován na benzochinon, kyselinu maleinovou a nakonec až na CO_2 a H_2O . Přítomnost reakčních produktů, jak benzochinonu, tak i kyselin maleinové a/nebo fumarové, byla již dříve popsána například při studiu katalytické oxidace fenolu peroxidem vodíku⁹, parciální degradaci fenolu při elektrochemické oxidaci¹⁰, fotodegradace fenolu¹¹⁻¹³ nebo při studiu degradace fenolu plazmou produkovanými hydroxylovými radikály¹⁴. Pro nalezení optimálních provozních podmínek elektrochemické oxidace fenolu byly následně studovány vlivy počáteční koncentrace fenolu, proudové hustoty a koncentrace H_2SO_4 .



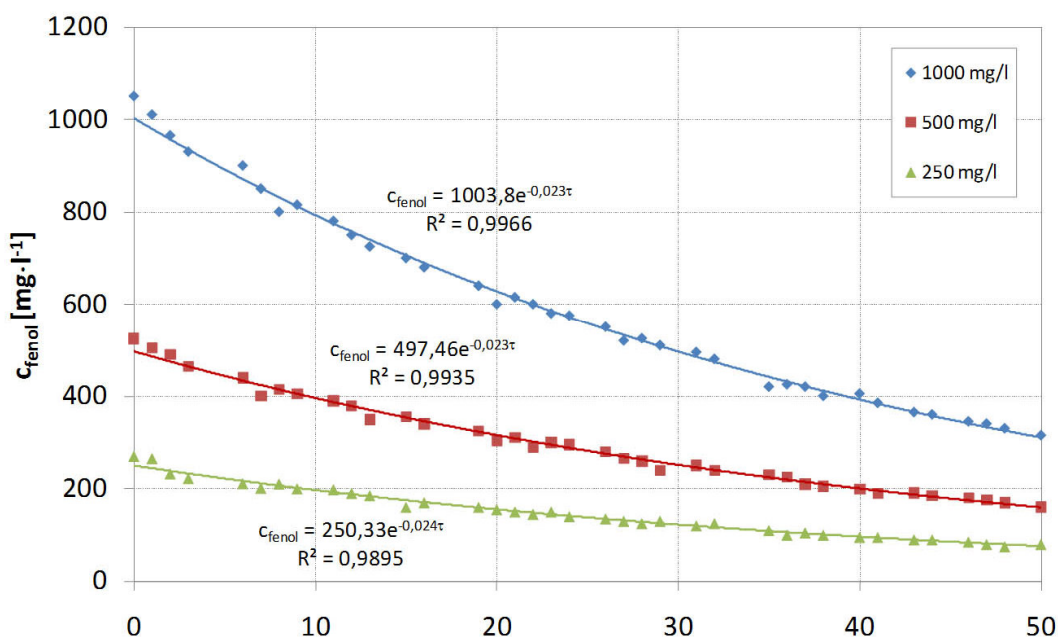
Obrázek 3: Sledování změn UV spekter při elektrochemické oxidaci fenolu

1. Vliv koncentrace fenolu

Při studiu vlivu počáteční koncentrace fenolu, byly experimenty prováděny při následujících podmínkách: proudová hustota $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, počáteční koncentrace H_2SO_4 v roztoku $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a koncentrace fenolu v roztoku byly 1000, 500 a $250 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Z výsledků, které jsou zobrazeny na obrázek 5, lze z průběhu křivek usuzovat, že se pravděpodobně jedná o reakci pseudo-prvního řádu vůči fenolu a kinetika oxidace je řízena přestupem hmoty. Tento závěr podporuje i hodnota průměrné rychlostní konstanty $k = (2,33 \pm 0,05) \cdot 10^{-2} \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$, která se u všech studovaných koncentrací víceméně neměnila. Práce Wu a Zhou¹⁰ nebo Polcaro a kol.¹⁵ se shodují, že se zvyšující se koncentrací fenolu nedochází k významnému ovlivnění reakční rychlosti při jeho oxidaci.



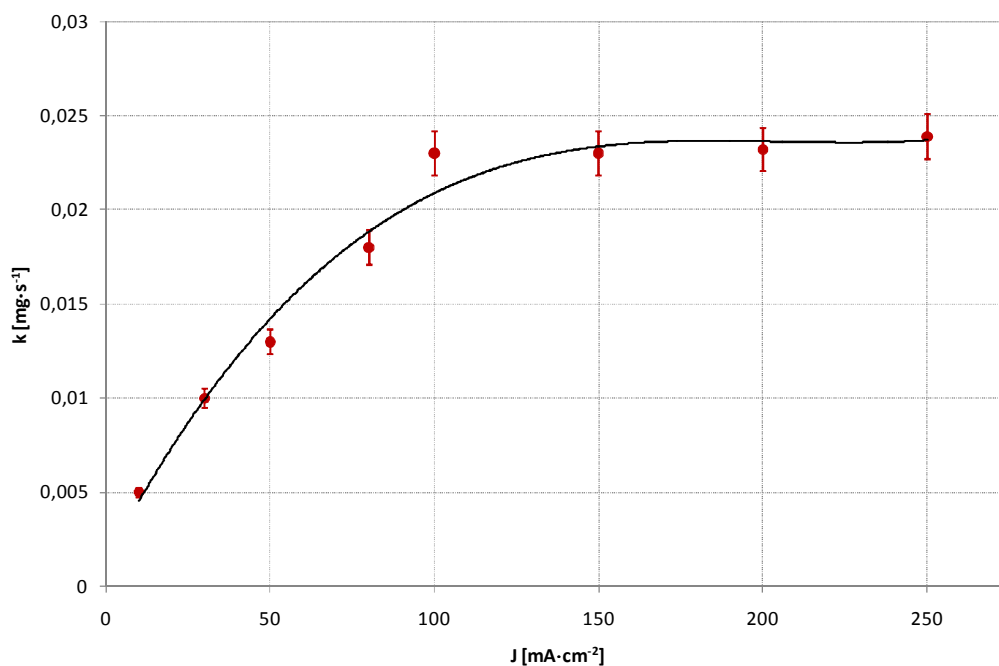
Obrázek 4: Průběh koncentrace fenolu a benzochinonu v roztoku během elektrochemické oxidace (doba oxidace $t = 60$ h; $J = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)



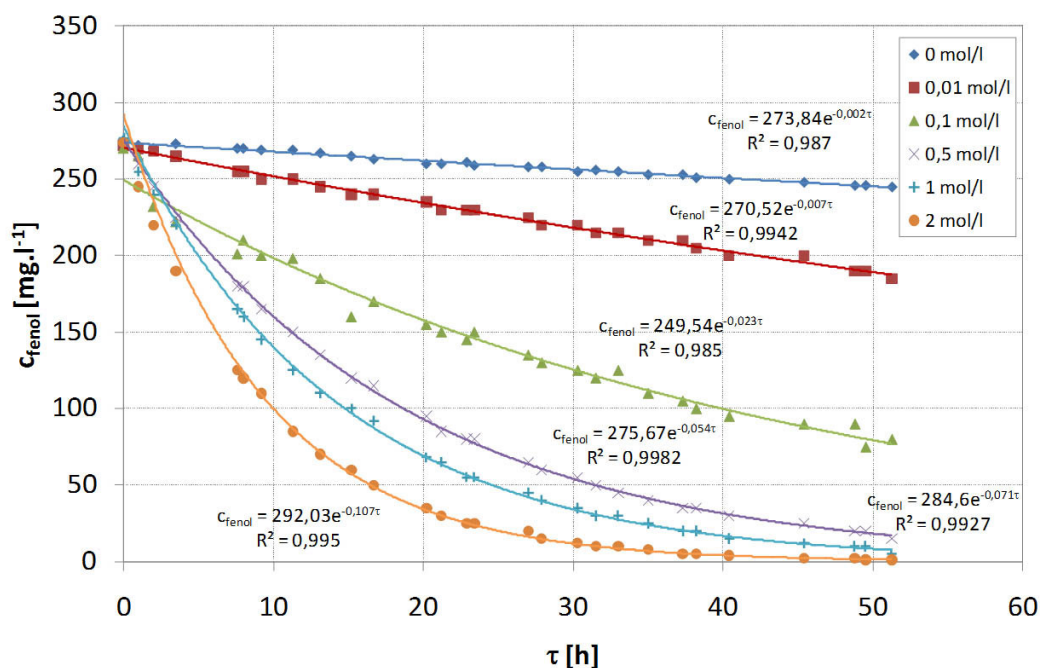
Obrázek 5: Závislost koncentrace fenolu na době oxidace (τ) při $J = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

2. Vliv proudové hustoty

Na obrázek 6 je zobrazena závislost rychlostní konstanty (k) na proudové hustotě (J) při elektrochemické oxidaci fenolu. Experimenty byly prováděny za následujících podmínek (tabulka 1): počáteční koncentrace fenolu ($250 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) a H_2SO_4 ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) v roztoku, proudová hustota byla při jednotlivých měřeních v rozsahu $10 - 250 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Na průběhu křivky lze vidět, že se zvyšující se hodnotou proudové hustoty postupně narůstá rychlost oxidace, avšak od hodnoty $J = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ zdánlivá reakční rychlost osciluje okolo střední hodnoty $k = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$.



Obrázek 6: Závislost rychlostní konstanty oxidace fenolu na proudové hustotě



Obrázek 7: Závislost koncentrace fenolu na době oxidace (τ) při různých koncentracích H_2SO_4 v systému

3. Vliv koncentrace H_2SO_4

Na obrázek 7 lze vidět vliv koncentrace H_2SO_4 v reakčním systému při elektrochemické oxidaci fenolu. Na základě výsledků předchozího experimentu, byly použity následující podmínky: proudová

hustota $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, počáteční koncentrace fenolu v roztoku $250 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a počáteční koncentrace H_2SO_4 v roztoku se pohybovala při jednotlivých experimentech v rozmezí $0 - 2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Maximální rychlosti bylo dosaženo při použití $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku H_2SO_4 , naopak bez použití roztoku H_2SO_4 bylo dosaženo minimální rychlosti oxidace. Lze tedy předpokládat, že se zvyšující se koncentrací H_2SO_4 v reakčním systému, se bude zvyšovat i rychlost oxidace fenolu. Bohužel, při použití $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku H_2SO_4 docházelo k rychlé degradaci elektrody. Optimální koncentrace H_2SO_4 v roztoku na počátku by měla dosahovat alespoň $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, neboť při ní degradace anody byla pomalá a rychlost oxidace dostatečně vysoká.

Závěry

Ze získaných výsledků lze říci, že kompozitní uhlíková elektroda pojená anorganickým polymerem je využitelná pro elektrochemickou oxidaci fenolu. Při prvotním studiu reakčního mechanismu bylo zjištěno, že fenol je elektrochemickou oxidací přeměňován na benzochinon a další produkty, které nebylo možné detekovat UV/VIS spektrometrií. Z tohoto důvodu je třeba provést detailnější studium reakčního mechanismu a produktů vznikajících při elektrochemické oxidaci fenolu pomocí kompozitní uhlíkové elektrody.

Bylo zjištěno, že proudová hustota a koncentrace H_2SO_4 v systému jsou dva hlavní faktory, které ovlivňují rychlost oxidace fenolu. Ve zvoleném uspořádání aparatury byly nalezeny optimální provozní podmínky – vstupní koncentrace fenolu $250 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, proudová hustota $J = 100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ a koncentrace H_2SO_4 v systému alespoň $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Přestože reakční rychlost oxidace fenolu na kompozitní uhlíkové elektrodě byla poměrně nízká, což se odrazilo i v dlouhých dobách oxidace (více než 20 hodin), předpokládáme, že elektrochemickou oxidaci fenolu by bylo možné využít jako předčišťovací proces v technologii čištění odpadních vod.

Literatura

1. Brillas E. et al.: *Chemical Reviews* 109 (12), 6570 – 6631 (2009).
2. Ma H. Z. et al.: *Journal of Hazardous Materials* 165 (1 – 3), 475 – 480 (2009).
3. Panizza M., Cerisola G.: *Chemical Reviews* 109 (12), 6541 – 6569 (2009).
4. Matilainen A., Sillanpää M.: *Chemosphere* 80 (4), 351 – 365 (2010).
5. Mindl J.: *Základy elektroorganické chemie.*, 1. ed. (Academia, Praha, 2000).
6. Brillas E. et al.: *Portugaliae Electrochimica Acta* 24, 159 – 189 (2006).
7. Yang G. C. C.: in *Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater*, edited by K. R. Reddy and C. Cameselle (John Wiley & sons, Inc., New Jersey, 2009), pp. 732.
8. Barek J.: *Chemicke Listy* 103 (11), 879 – 879 (2009).
9. Maly M., Tukac V.: *Chemicke Listy* 93 (3), 201 – 206 (1999).
10. Wu Z., Zhou M.: *Environmental Science & Technology* 35 (13), 2698 – 2703 (2001).
11. Roig B. et al.: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 59 (2), 303 – 307 (2003).
12. Sato K. et al.: *Environmental Science & Technology* 12 (9), 1043 – 1046 (1978).
13. Huang C. R., Shu H. Y.: *Journal of Hazardous Materials* 41 (1), 47 – 64 (1995).
14. Yang X. L. et al.: *Spectroscopy and Spectral Analysis* 28 (11), 2649 – 2652 (2008).
15. Polcaro A. M. et al.: *Journal of Applied Electrochemistry* 33 (10), 885 – 892 (2003).

Phenol Removal by Electrochemical Oxidation Using a Composite Carbon Electrode

Roman Slavík, Markéta Julinová, Markéta Beranová

Tomas Bata University in Zlín, Faculty of Technology, Department of Environment Protection Engineering, Square T. G. Masaryque 275, 762 72 Zlín, Czech Republic
e-mail: slavik@ft.utb.cz

Summary

In the work the use of composite carbon electrode by electrochemical removal of phenol was studied. The composite electrode consists of conductive component (graphite powder) and inorganic polymer binder. Phenol removal was realized at different operating conditions in flow reactor. It was found, that benzoquinone results from the oxidation of phenol and both can be determined by UV/VIS spectroscopy. In the system a current density and concentration of H_2SO_4 were major factors influencing the oxidation process. In a given configuration of phenol removal the optimal operating condition were found: current density $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, H_2SO_4 concentration $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ and phenol concentration about $250 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Keywords: Wastewater treatment, phenol, benzoquinone, current density, electrochemical oxidation, composite carbon electrode, UV/VIS spectroscopy

Využitie ozonizácie na elimináciu fenantrénu vo vodných roztokoch

Ivana Kopáčiková, Maroš Soldán

Materiálovotechnologická fakulta STU, Paulínska 16, 917 24 Trnava, SR

e-mail: ivana.kopacikova@stuba.sk

Súhrn

Oxidačné metódy sa dobre uplatňujú pri odstraňovaní organického ale aj anorganického znečistenia z kontaminovaných vôd. Článok podrobnejšie popisuje možnosti eliminácie organického znečistenia akým sú polycyklické uhľovodíky pomocou ozónu.

Kľúčové slová: Polycyklické aromatické uhľovodíky, progresívne oxidačné metódy, ozonizácia, fenantrén

Úvod

Človek svojou činnosťou produkuje obrovské množstvá chemických látok, ktoré sa stali súčasťou prostredia a vyskytujú sa v ňom v nezanedbateľných množstvách. Viac ako 40 rokov sa venuje pozornosť výskytu, sledovaniu a šíreniu škodlivín vo výrobnom procese a v životnom prostredí. Jedna z najproblematickejších skupín látok, ktorej sa v dnešnej dobe venuje veľká pozornosť sú polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU), ktoré sa radia medzi perzistentné organické polutanty. Tieto látky sa vyznačujú dominantnými fyzikálno-chemickými vlastnosťami, ako sú odolnosť voči degradačným procesom, bioakumuláciou, lipofilným charakterom a globálnym dosahom. Vďaka charakteristickým vlastnostiam, ktoré majú, sa dostávajú do jednotlivých zložiek prostredia a prakticky sú rozšírené po celej planéte. Prevažná väčšina týchto látok predstavuje nebezpečenstvo pre životné prostredie a má nepriaznivý vplyv na ľudské zdravie ako je poškodenie nervového systému, rozmnožovacieho systému, imunity a pod.

Polycyklické aromatické uhľovodíky

Polycyklické aromatické uhľovodíky sú prevažne tvorené atómami uhlíka (C) a vodíka (H), v prostredí sa však tiež vyskytuje množstvo ich derivátov, najčastejšie halogén-, sulfo-, amino-, a nitro-deriváty. Polycyklické aromatické uhľovodíky sú veľmi rozsiahla skupina zlúčenín tvorených dvoma a viacerými kondenzovanými benzénovými jadrami, v lineárnom, angulárnom alebo klastrovom usporiadaní^{1,2,3}.



Obrázok 1: Príklady usporiadania benzénových jadier v molekule PAU

PAU sú v určitom množstve prirodzenou súčasťou prostredia. Polycyklické aromatické uhľovodíky sú do prostredia uvoľňované ako z prírodných (mikrobiálnou biosyntézou, terestrickou vegetáciou, vulkanickou činnosťou a pod.), tak i antropogénnych zdrojov. Následným atmosférickým transportom, depozíciou a šírením sa dostávajú do všetkých jeho zložiek. Vznikajú hlavne pri termickom rozklade a nedokonalom spaľovaní organickej hmoty, pričom zloženie pyrolýzných produktov závisí od spaľovanej látky, teploty a dĺžky horenia^{4,5}.

Za normálnych podmienok sú PAU tuhé látky, väčšinou bezfarebné, biele alebo žlté, s relatívne vysokými bodmi topenia a varu, ktorých fyzikálno-chemické vlastnosti sa všeobecne menia s molekulovou hmotnosťou. So vzrastajúcim počtom kondenzovaných cyklov rastie teplota topenia, teplota varu a tiež hodnota rozdeľovacieho koeficientu oktanol/voda K_{OW} a naopak klesá tlak pár, rozpustnosť vo vode a Henryho konštanta. Od počtu a usporiadania benzénových jadier, konjugácie v molekule PAU a od reakčného prostredia závisí reaktivita polyaromatických uhľovodíkov v prostredí ⁶.

Progresívne oxidačné metódy odstraňovania PAU

Keďže perzistentné organické látky sú väčšinou odolné voči fyzikálnym, chemickým a biologickým metódam svojho odstraňovania, je nevyhnutné použiť iné účinnejšie metódy ich odstraňovania. Riešením tohto problému môže byť použitie progresívnych oxidačných procesov – AOP (Advanced oxidation processes). Pokročilé oxidačné technologické procesy sú založené na generácii voľných radikálov (OH^\bullet), ktoré bezprostredne degradujú organickú hmotu. K týmto AOP metódam patria predovšetkým také technologické postupy, ktoré majú čo najmenší dopad na životné prostredie ⁷.

Systémy AOP môžeme rozdeliť na metódy ^{7,8,9} :

- Chemické: mokrá oxidácia vzduchom, oxidácia v superkritickej vode, oxidácia O_3 a H_2O_2 , Fentonova reakcia, elektrochemická oxidácia.
- Fotochemické: UV fotolýza, Systém H_2O_2 /UV, Systém O_3 /UV, O_3/H_2O_2 /UV systém, Foto-Fentonova reakcia, fotokatalytická degradácia.

Ozonizácia ako oxidačná metóda, ktorá sa používa najčastejšie na čistenie farebných odpadových vôd a oxidatívnu deštrukciu organických polutantov. Pôsobením ozónu na PAU vznikajú tzv. ozonidy, kedy je ozón zabudovaný do najrôznejších miest ako v aromatických kruhoch, tak na dvojitych väzbách vnútri cyklického systému. Neskôr dochádza k ich rozpadu za vzniku celého radu oxidačných produktov, od dikarboxylových kyselín cez fenoly až po chinóny ¹⁰. Tieto degradačné produkty môžu vykazovať vyššiu toxicitu, ako pôvodné PAU ¹¹.

Experimentálna časť

Cieľom práce bolo v modelových podmienkach overiť možnosť využitia ozonizácie na elimináciu fenantrénu vo vodných roztokoch.

Materiál a metódy

Zariadenia:

- ozonizátor *DEZOSTER*: zariadenie spoločnosti HIVUS, s. r. o., Žilina.
- UV-VIS spektrofotometer *GENESYSTM 8*.
- pH & Conductivity meter *JENWAY 3540*
- Analytické váhy *Santorius BP 110 S*.

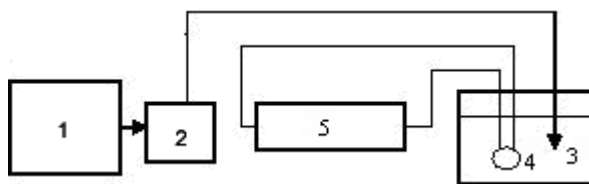
Materiál:

Na prípravu kalibračných roztokov, ako aj vzoriek na ozonizáciu sa používal zásobný metanolový roztok fenantrénu, ktorý sa pripravil rozpustením práškoveho fenantrénu (p. a., MERCK) v metanole (p. a., Centralchem, Bratislava) o koncentrácii 15 000 mg/l. Do času použitia sa roztok udržiaval na chladnom a tmavom mieste. Kalibračné roztoky, ako aj vzorky na ozonizáciu sa pripravovali tesne pred použitím zmiešaním zásobného roztoku s destilovanou vodou.

Metóda eliminácie fenantrénu ozonizáciou v prietokovom reaktore (obrázok 2):

- do reaktora (3) sa nadávkoval vodný roztok fenantrénu o objeme 1000 ml,
- do vodného roztoku fenantrénu sa vložili prevzdušňujúce kamienky zapojené prostredníctvom rotametra (2) na ozonizátor (1), ktorými sa voda ozonizovala,
- hadičkami sa prepojila kyveta spektrofotometra (5) s čerpadlom (4) ponoreného do ozonizovaného vodného roztoku,

- po zahájení ozonizácie sa spektrofotometrom prepojenom s počítačom zaznamenávala každých 5 minút hodnota absorpcie pri $\lambda = 200 - 351 \text{ nm}$,
- koncentrácia fenantrénu c sa vypočítala z kalibračnej krivky.



Obrázok 2: Schéma zariadenia pre kontinuálne sledovanie eliminácie fenantrénu ozonizáciou vo vode
1 – ozonizátor, 2 – rotameter, 3 – reaktor pre ozonizáciu (2 litrová kadička s 1000ml vzorky, 1perlátor),
4 – čerpadlo na cirkuláciu vzorky medzi reaktorom a spektrometrom, 5 – spektrofotometer s prietokovou
kyvetou pripojený k PC

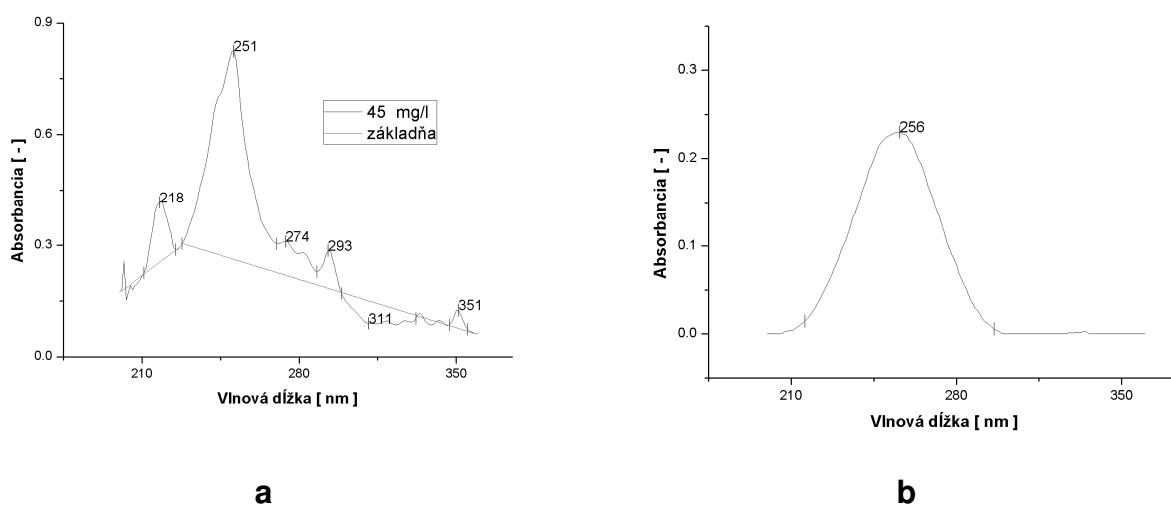
Pre matematické a štatistické spracovanie výsledkov sa použil OriginLab 8, profesionálny softvér pre analýzu a grafické spracovanie dát.

Výsledky a diskusia

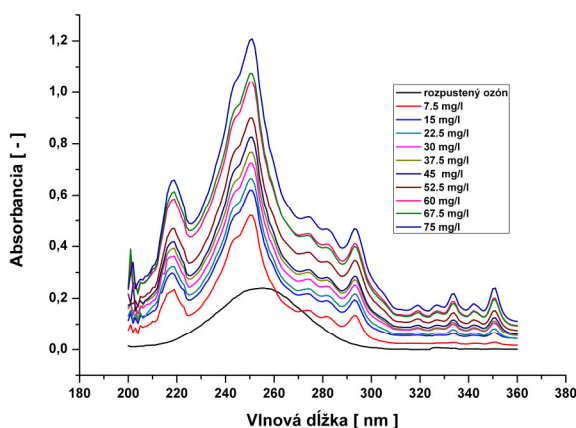
1. Charakterizácia metódy stanovenia koncentrácie fenantrénu vo vode

Pre štúdium možnosti eliminácie fenantrénu ozonizáciou sa použili ako modelové vzorky vodné roztoky fenantrénu. Pre takéto typy vzoriek sa javilo vhodné použitie UV spektrofotometrie, pričom sa využil poznatok o rozdielnej absorpcii UV žiarenia ozónu, fenantrénu a vody. Pre overenie tohto predpokladu sa analyzovali absorpčné pásy vodného roztoku fenantrénu (45 mg/l) a nasýteného roztoku ozónu vo vode. Namerané absorpčné pásy pre obidve vzorky sú uvedené na Obrázku 3. Matematickým vyhodnotením pomocou softvéru OriginLab 8 sa zistilo, že roztok fenantrénu vykazuje významný maximálny absorpčný pás pri vlnovej dĺžke 351 nm, kedy už roztok ozónu neabsorbuje UV žiarenie (jeho maximálny absorpčný pás je pri vlnovej dĺžke 256 nm). Použitie absorpčných pásov fenantrénu pri ostatných vlnových dĺžkach zostáva predmetom ďalšej analýzy a štúdia v budúcom období.

Na základe predchádzajúcich poznatkov sa pre stanovenie koncentrácie ozónu v modelových vzorkách zvolila spektrofotometrická metóda, meraním absorpcie žiarenia pri 351 nm. Pre zostrojenie závislosti absorpcie od koncentrácie fenantrénu vo vode sa pripravili sady roztokov o koncentracii 0 – 75 mg/l, u ktorých sa opäť merali absorpcie vo zvolenom vlnovom rozsahu 200 – 360 nm. Výsledky meraní sú znázornené na Obrázku 4.

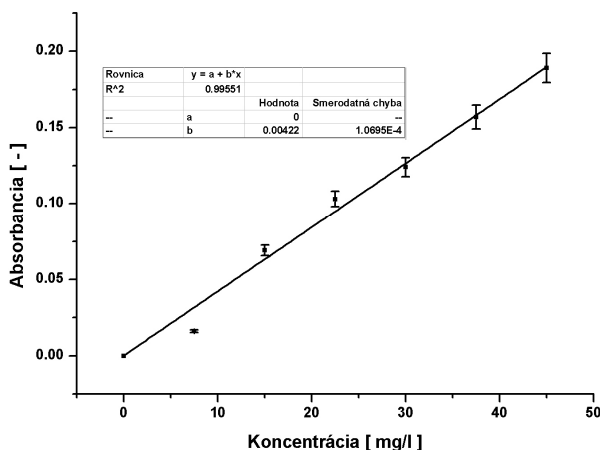


Obrázok 3: UV absorpčné spektrum fenantrénu (a) a ozónu (b).



Obrázok 4: Absorpčné spektrá vodných roztokov fenantrénu o rôznej koncentrácii

Štatistickým spracovaním absorbancií (351 nm) roztokov o rôznej koncentrácii fenantrénu sa pomocou softvéru OriginLab 8 vyhodnotila kalibračná krivka (Obrázok 5), ktorá sa použila v ďalšom štúdiu pre hodnotenie eliminácie fenantrénu ozónom. Zistilo sa, že najvhodnejší rozsah koncentrácií je v oblasti 0 – 45 mg/l.



Obrázok 5: Kalibračná krivka fenantrénu pri 351 nm

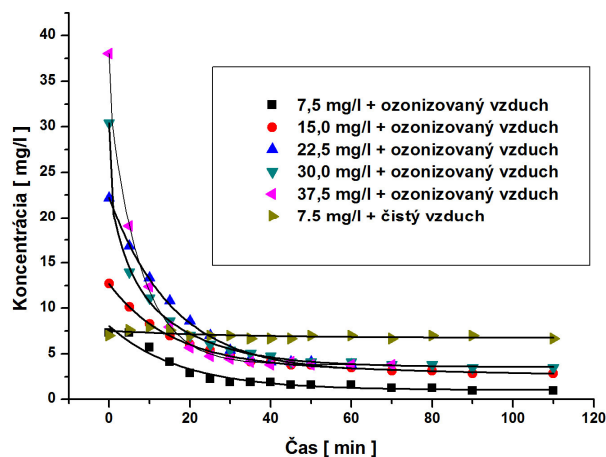
2. Štúdium možnosti využitia ozonizovaného vzduchu pre elimináciu fenantrénu vo vode

Napriek nízkej rozpustnosti vo vodnom prostredí, predstavujú PAU vážne riziko znehodnotenia povrchových, podzemných ale aj pitných vôd. Kontaminované prúdiace vodné toky s obsahom PAU sú tiež významné z hľadiska ich transportu do jednotlivých zložiek životného prostredia, najmä do pôdy, kde sa môžu deponovať a koncentrovať. Na druhej strane, využitie vody, ako rozpúšťadla PAU pri ich zneškodňovaní a eliminácii prináša viacero výhod, ktoré súvisia najmä s kinetikou a účinnosťou AOP, ako aj cenou a dostupnosťou vody.

Pre overenie možnosti využitia ozónu pre elimináciu PAU sa vybral fenantrén, ktorý sa vo veľkej miere vyskytuje v životnom prostredí. V laboratórnych podmienkach sa študovala možnosť redukcie obsahu fenantrénu v modelových vodných roztokoch o rôznej koncentrácii, ktoré sa podrobili účinku prebulávajúceho ozonizovaného vzduchu. Štúdiom sa mal tak overiť smer ďalšieho výskumu v tejto oblasti.

S využitím ozonizačného zariadenia sa s vyššie popísaným postupom ozonizovali vodné roztoky fenantrénu v rozsahu koncentrácií 7,5 – 37,5 mg/l. Výsledky meraní sú graficky zobrazené na obrázku 6,

kde sú uvedené eliminačné krivky fenantrénu vo vzorkách, t.j. závislosti zmeny obsahu fenantrénu v jednotlivých roztokoch od času ozonizácie. Pre posúdenie vplyvu vzdušného kyslíka na elimináciu fenantrénu sa uskutočnil pokus s prevzdušňovaním vybraného roztoku iba so vzduchom, pri dodržaní rovnakých podmienok ako pri ozonizácii. Výsledok merania so vzduchom je na obrázku 6, spolu s výsledkami eliminácie s ozonizovaným vzduchom.



Obrázok 6: Zmena koncentrácie fenantrénu vo vode v závislosti na čase ozonizácie (objem vzorky 1 000 ml, prietok ozonizovaného vzduchu 2,4 l/min, tok ozónu vo vzduchu 3,29 mg/min, teplota 23 – 25 °C, pH 7,007 – 7,009).

Z výsledkov je vidieť, že pôsobenie ozonizovaného vzduchu na vodné roztoky fenantrénu má za následok rovnomerné znižovanie jeho koncentrácie, pričom priemerne po 30 min sa už koncentrácia významne nemení. Využitím softvéru OriginLab 8 sa zistilo, že znižovanie koncentrácie fenantrénu možno matematicky popísať rovnicami v tvare:

$$y = A_1 \cdot e^{-x/t_1} + A_2 \cdot e^{-x/t_2} + A_3 \cdot e^{-x/t_3} + y_0$$

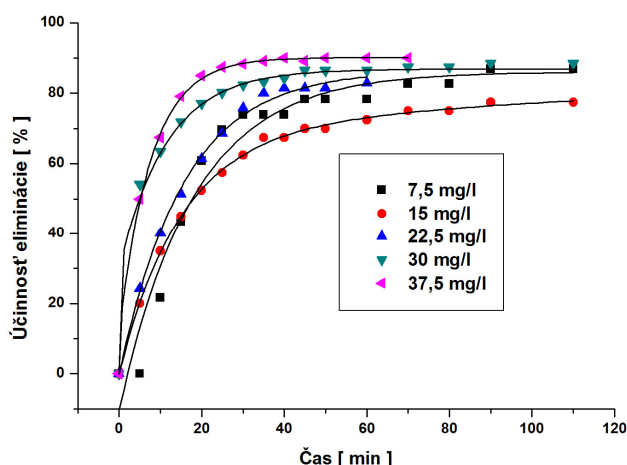
Hodnoty koeficientov rovnice y_0 , A_1 , t_1 , A_2 , t_2 , A_3 , t_3 pre testované koncentrácie fenantrénu, ako aj koeficienty determinácie R^2 sú uvedené v Tabuľke 1 (na Obrázku 6 sú rovnice v grafickom vyjadrení znázornené plnými čiarami).

Tabuľka 1: Hodnoty koeficientov rovnice y_0 , A_1 , t_1 , A_2 , t_2 , A_3 , t_3 , R^2

Koncentrácia [mg/l]	7,5	15,0	22,5	30,0	37,5
y_0	1.01276	1.86647	2.97959	3.54152	3.78882
A_1	2.34651	2.27275	6.41772	7.44215	5.01443
t_1	17.97766	123.97667	15.68713	0.15232	0.03348
A_2	2.34651	3.16217	6.41772	7.43254	13.70647
t_2	17.97766	14.70105	15.68713	3.85897	7.01992
A_3	2.34651	5.37918	6.41772	12.01949	15.53937
t_3	17.97792	14.69679	15.68684	16.65288	8.47946
R^2	0.93166	0.99817	0.99304	0.99822	0.99907

Na obrázku 7 sú výsledky eliminácie vyjadrené vo forme účinnosti zníženia fenantrénu oproti východzieho obsahu na začiatku ozonizácie. Ani v jednom prípade sa nedokázalo úplné odstránenie fenantrénu, čo však môže súvisieť s metodikou spektrofotometrického stanovenia organických látok, kedy produkty degradácie môžu interferovať s elektromagnetických žiarením pri danej vlnovej dĺžke.

Tento predpoklad by bolo potrebné overiť využitím HPLC analýzy.



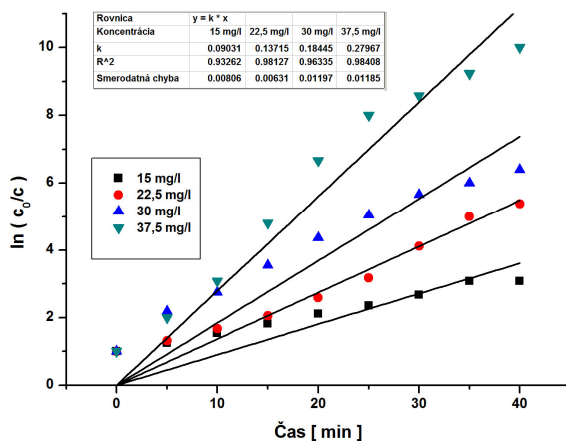
Obrázok 7: Účinnosť eliminácie počas doby ozonizácie pre vzorky s rôznou koncentráciou fenantrénu.

V literatúre [12] je popísané, že kinetiku odstraňovania organických látok vo vode vystihuje vzťah pre reakcie pseudo-prvého poriadku:

$$\ln \left(\frac{c_0}{c} \right) = k \cdot t$$

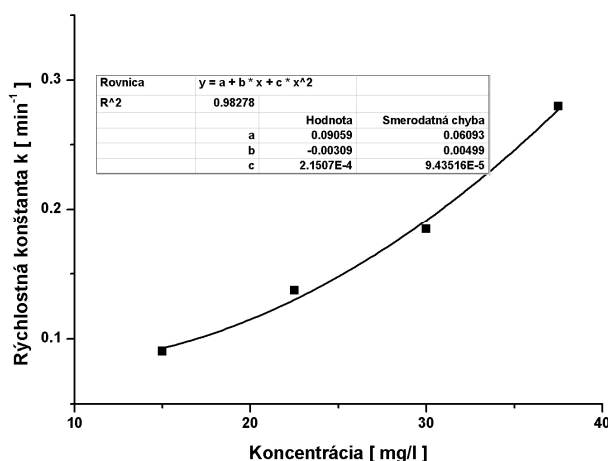
kde c_0 a c sú koncentrácie fenantrénu (mg/l) na začiatku resp. počas reakčného času t , k je rýchlostná konštanta reakcie (min^{-1}), získaná z rovnice $y = k \cdot x$ po lineárnej regresnej analýze údajov – t a $\ln(c_0/c)$.

Vypočítané rýchlostné konštanty eliminácie fenantrénu vo vode ozonizovaným vzduchom spolu s grafickým vyjadrením priamok sú uvedené na obrázku 8.



Obrázok 8: Rýchlostné konštanty eliminácie fenantrénu vo vzorkách v rozsahu koncentrácií 15 – 37,5 mg/l.

Z výsledkov vyplýva, že v roztokoch z vyšším obsahom fenantrénu prebieha proces eliminácie rýchlejšie a v skúmanom koncentračnom rozsahu možno vyjadriť nárast rýchlostnej konštanty od východiskovej koncentrácie fenantrénu vo vode rovnicou uvedenou na Obrázku 9. Predpokladá sa, že pri daných podmienkach ozonizácie, možno dosiahnuť rýchlu redukciu fenantrénu aj u vzoriek nad koncentráciu 37,5 mg/l, čo však treba overiť použitím inej metodiky stanovenia. V ďalšej práci sa tiež odporúča štúdium vplyvu teploty, pH roztokov a prietoku ozonizovaného vzduchu na rýchlosť eliminácie fenantrénu, ako aj využitie kombinácie s inými progresívnymi oxidačnými metódami, napr. ultrazvuku.



Obrázok 9: Závislosť zmeny rýchlostnej konštanty eliminácie fenantrénu ozonizovaným vzduchom od koncentrácie.

Záver

Štúdiom ozonizácie vodných roztokov fenantrénu v rozsahu koncentrácií 7,5 – 37 mg/l sa dokázal priaznivý efekt na jeho elimináciu, kedy sa už po 30 min pôsobenia dosiahla maximálna účinnosť pre sledované roztoky v rozmedzí 58 – 92 %. Z rýchlostných konštánt eliminácie (pri podmienkach ozonizácie: prietok ozonizovaného vzduchu 2,4 l/min, prietok ozónu v ozonizovanom vzduchu 3,29 mg/min, teplota 23 – 25 °C, pH 7,007 – 7,009) sa predpokladá dosiahnutie redukcie aj pri vyšších koncentráciách fenantrénu vo vodných roztokoch. V ďalšom štúdiu sa odporúča pokračovať s využitím kombinácie ozonizácie s inými progresívnymi oxidačnými metódami, najmä s ultrazvukom.

Literatúra

- [1] Zohair A., Salim A.-B., Soyibo A. A., Beck A. J.: Residues of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in organically-farmed vegetables. In: *Chemosphere* 63, 541 (2006).
- [2] Cerniglia, C.E.: Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: Past, present and future applications in bioremediation. In: *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 19, 324 (1997).
- [3] Tuček, M., Bencko, V., Volný, J., Petanová, J.: Príspevek k odhadu zdravotných rizík expozície výfukovým plynům u celníků na hraničních přechodech. In: *České pracovní lékařství* 7, 73 (2/2006), ISSN 1212-6721.
- [4] Schwarz, M., Vassányi, Z., Tesák, M.: Toxikologické aspekty v environmentálnom inžinierstve na príklade pôsobenia PAU v pracovnom a životnom prostredí. Medzinárodná vedecká konferencia 22 – 23.máj 2007. In: *Ekológia a environmentalistika TU Zvolen 2007*, 324
- [5] Ravindra, K., Mittal, A.K., Van Grieken, R.: Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. In: *Reviews on Environmental Health* 16, 169 (2001).
- [6] Kocourek, V., Hajšlová, J., Tomaniová, M.: *Přehled imisní zátěže agrárního ekosystému vybranými prioritními organickými polutanty*. Výzkumný ústav rostlinné výroby. Projekt VVF: PROJ/2002/10/deklas, Praha. [online] [cit. 2011-04-04; 11:00 SEČ]. Dostupné na internete: <http://www.phytosanitary.org/projekty/2002/vvf-10-02.pdf>
- [7] Čík, G.: *Remediačné postupy PCB*. Záverečná správa k projektu na základe zmluvy č. 148/2003/6.2. Ministerstvo ŽP SR. 2004. [online] [cit. 2010-02-02; 11:30 SEČ]. Dostupné na internete: www.enviro.gov.sk/servlets/files/8092.
- [8] Prousek, J., Ivanova, E., Kocmaníková, M.: Použití Fentovovy reakce k degradaci vodných roztoku konvenčně používaných barviv a barevných odpadních vod. In: *Chem. Listy* 91, 48 (1997),

- [9] Lukeš, P.: Elektrické výboje ve vodě. Vodní hospodářství. In: *Chemagazín 2*, Ročník XVIII (2008)
- [10] Viden, I.: *Chemie ovzduší*. VŠCHT Praha, 2005, ISBN 80-7080-571-4
- [11] Teresa Jamroz, Stanisław Ledakowicz, Jacek S. Miller, Barbara Sencio: Microbiological Evaluation of Toxicity of Three Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Decomposition Products Formed by Advanced Oxidation Processes. In: *Environmental Toxicology* 18, 3 (2003)
- [12] Xu Xian-Wen, Shi Hui-Xiang, Wang Da-Hui: Ozonation with ultrasonic enhancement of *p*-nitrophenol wastewater. In: *J Zhejiang Univ Sci* 2005, 6B(5), pp. 319 – 323.

Ozonization utilize for elimination of the phenantren in aqueous solutions

Ivana Kopáčiková, Maroš Soldán

Materiálovotechnologická fakulta STU, Paulínska 16, 917 24 Trnava, SR

e-mail: ivana.kopacikova@stuba.sk

Summary

Oxidation methods have good assertion at the disposal of organic and also anorganic pollution from contaminated waters. Article describes in detail possibilities of the organic pollution elimination which are also polycyclic aromatic hydrocarbons using ozone.

By the phenanthrene water solution ozonization study within the scale of concentration 7,5 – 37 mg/l it as prove favourable effect on his elimination, when it was already after 30 min of activity the maximum effect reached by range from 58 to 92%.

Keywords: *Polycyclic aromatic hydrocarbons, ozonization, advanced oxidation processes, phenanthrene*

Nové trendy syntéz pokročilých organicko-anorganických adsorbentov

Eva Chmielewská

Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina B2,
842 15 Bratislava, Slovenská republika

e-mail: chmielewska@fns.uniba.sk

Súhrn

Pozornosť vedeckej komunity sa v posledných rokoch zameriava hlavne na polysacharidy, pretože vo svojich stereoregulárnych biopolymérnych reťazcoch obsahujú hydroxylové, acetamido- alebo amínové funkčné skupiny a sú obnoviteľné prírodné zdroje. Preto cieľom nášho výskumu a tohto príspevku je oboznámiť širšiu verejnosť s novými trendami vývoja pokročilých organicko-anorganických adsorbentov, ktorých nosná matica v našom prípade pozostáva z prírodného zeolitu, s jeho rozsiahlym náleziskom na Východnom Slovensku (Nižný Hrabovec). Funkcionalizácia povrchov tradičných resp. prírodných adsorbentov tak imituje trendy vývoja v ostatných vedných disciplínach.

Kľúčové slová: biopolyméry, zeolit – klinoptilolit, kombinované organicko-anorganické adsorbenty, epitaxia, imprinting, chitosan, alginát, tenzid

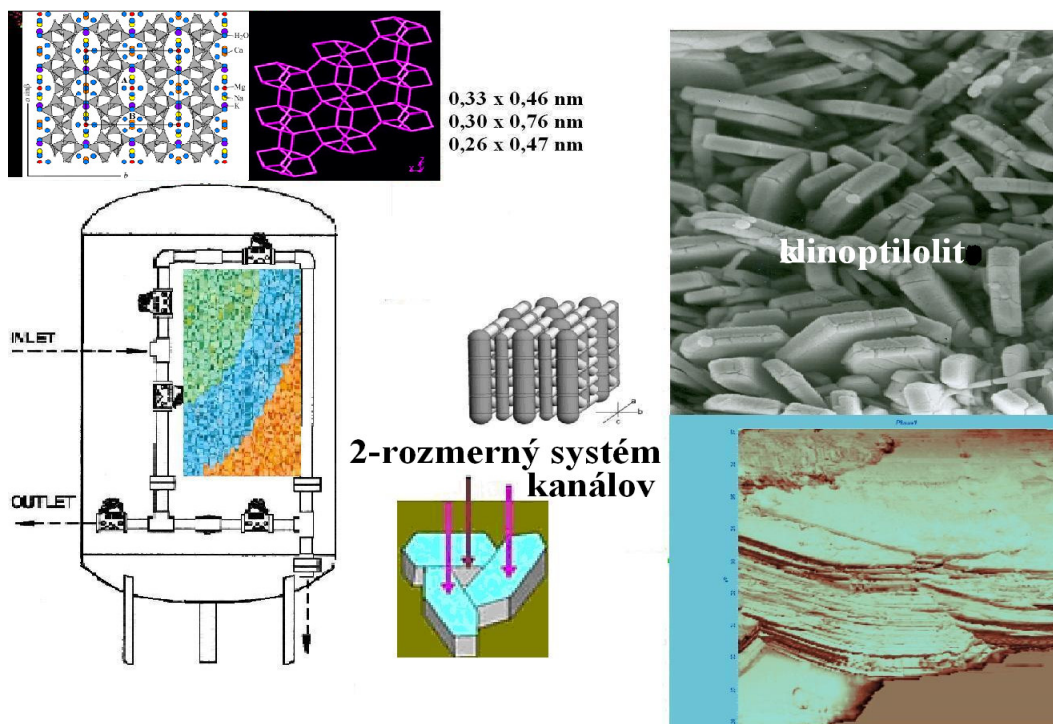
Úvod

Prudký vývoj technických vied najmä elektrotechniky ale tiež metodologických postupov pri vývoji chromatografických separačných médií pravdepodobne istým spôsobom ovplyvnil aj modifikovanie povrchov konvenčných resp. tradičných adsorbentov. Preto sa stretávame aj tu s pojmom technika úpravy alebo inžiniering povrchov. Teda nejedná sa v tomto prípade len o klasické chemické procesy úpravy, ale čoraz častejšie sa objavujú pojmy prevzaté z vednej disciplíny, ako sú elektrotechnika, výroba plastov, biomedicína (CVD – depozícia uhlíkových pár, textúrovanie príp. templátovanie povrchov, epitaxia, mäkká litografia na siloxánové povrchy a iné).

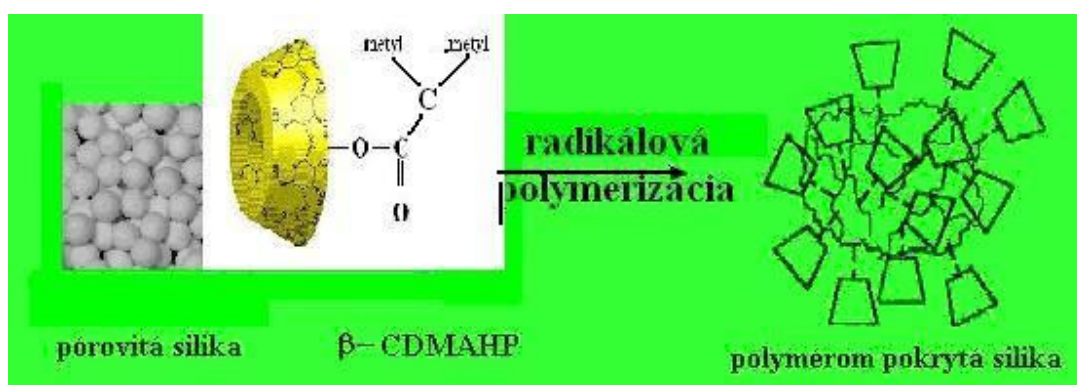
Epitaxia z plynnej alebo kvapalnej fázy príp. chemoepitaxia (postmodifikácia s využitím orientovaného rastu kryštálov na textúrovaných povrchoch) dnes patrí k najvýznamnejším technológiám pri výrobe molekulárnej optoelektroniky. Riadila pravdepodobne už kryštalizáciu prvej tuhej substancie na Zemi, čadiča, pred cca 3,5 miliardami rokov. Odvtedy príroda vytvárala najbizarnejšie kombinácie epitaxie, pričom napr. íl mohla použiť ako mikoreaktor prebiotckej syntézy biomolekúl. V súčasnosti sa na podložku (preformu) nanáša už v priemyselnom meradle vrstva po vrstve s mimoriadnou presnosťou napr. pomocou lasera, aby tzv. sendvičové Langmuir-Blodgettové štruktúry až s niekoľkými tisíckami monomolekulárnych vrstiev nakoniec vytvorili najnovšie high-tech produkty, ako sú napr. rôzne optické pamäťové média.

Analogicky na prípravu pokročilých adsorbentov možno použiť aj prírodný zeolit ako jeden z komponentov, ktorý môže slúžiť jednak ako preforma (nosná matica) pre imobilizáciu nových vrstiev, alebo sa môže samotný imobilizovať na iný nosič v podobe anorganickej zeolitovej membrány. Ak sú komponenty nových pokročilých adsorbentov z anorganických a organických polymérov, vznikajú vysoko účinné resp. vysoko funkčné organicko-anorganické hybridy. Rozdeľujú sa spravidla do dvoch kategórií:

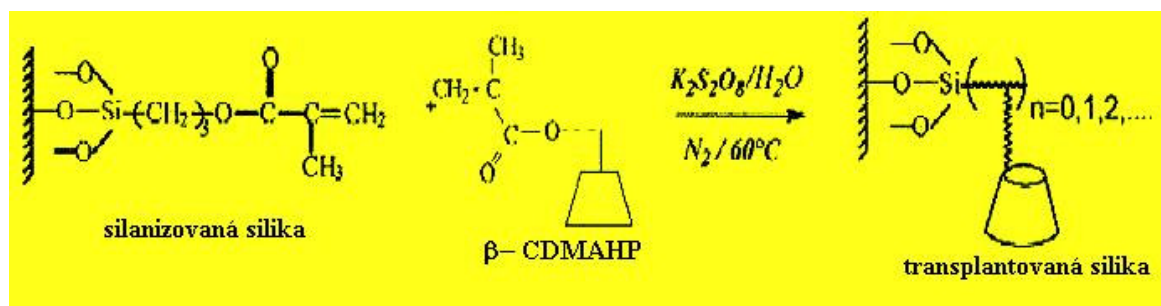
1. Pokročilé adsorbenty sú založené na Van der Waalsových silách a vodíkových väzbách, existujúcich medzi organickými a anorganickými zložkami (obrázok 1, 2). Tieto hybridizované materiály sú v podstate mikro- a nanokompozity, v ktorých jedna zväšča molekulárna zložka je obvykle dispergovaná v dutinách inej, v tzv. hostujúcom substráte – host/guest adukty, klatráty alebo inkluzívne zlúčeniny. Vyznačujú sa duplexným charakterom alebo hyperštruktúrou.
2. Adsorbenty založené na kovalentných väzbách medzi organickými a anorganickými zložkami (obrázok 3). Výsledkom môžu byť hybridy s homogénnymi vlastnosťami ale aj anorganické materiály s transplantovanými organickými molekulami na povrchu technikou graftingu.



Obrázok 1: Princípová schéma základnej charakterizácie klinoptilolitu fokusujúca jeho morfológiu povrchu, dvojdimenzionálny systém kanálov, topológiu stavebných jednotiek (tetraédrov), tabličkový charakter kryštálov a zmenu morfológie adsorbenta po peletizácii s alginátom

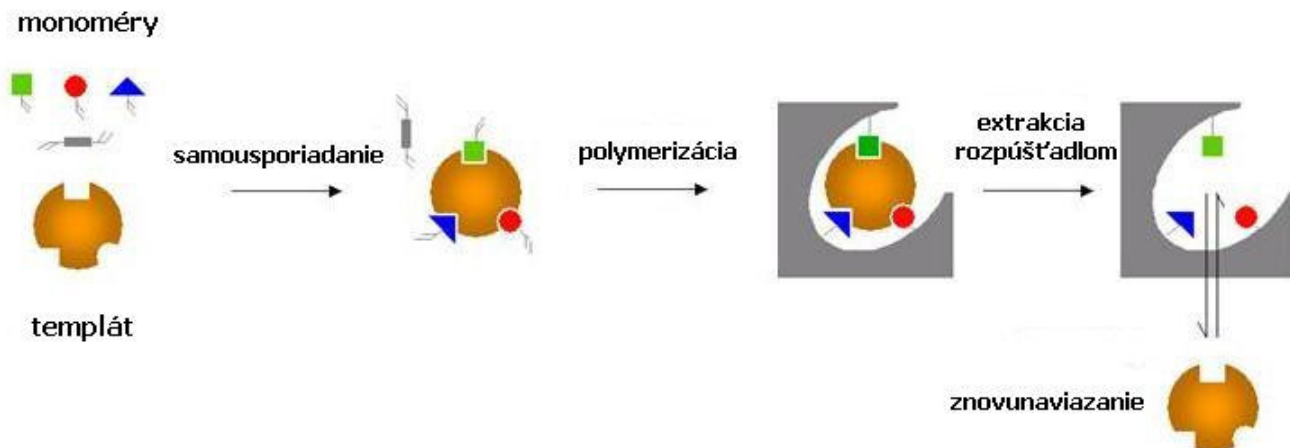


Obrázok 2: Syntéza kombinovaného adsorbenta na báze siliky a β -cyklodextrínu technikou inklúzie resp. host/guest asociátov



Obrázok 3: Syntéza kombinovaného adsorbenta na báze siliky a β -cyklodextrínu transplantačnou technikou graftingu

Okrem hore uvedených syntéz sa pre dizajn hybridizovaných adsorbentov väčšinou na báze anorganického nosiča a organického substrátu využívajú aj iné pokročilé techniky. Jednou z nich je technika tzv. molekulárnych resp. iónových odtlačkov (imprinting), ktorá je založená na inkorporovaní špecifických funkčných skupín do anorganických alebo organických komplexov ako sú silika alebo polysacharidy. Princíp metódy spočíva v interakcii určitého monoméru a templátu, napr. organickej makromolekuly a kationaktívneho tenzidu, pričom vo finálnej fáze syntéz sa templát odstráni spravidla vhodným extrakčným činidlom, aby vznikli špecifické aktívne centrá pre riadenú sorpciu (obrázok 4).



Obrázok 4: Postmodifikácia technikou imprintingu (inverznej replikácie)

Keď Polyakova výskumná skupina z Kieva ešte v roku 1931 polymerizáciou vodného roztoku kremičitanu sodného v prítomnosti $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ako gélotvorného činidla syntetizovala siliku, na ktorú pridala BTX aditíva a po vysušení produktu ich odstránila vymývaním horúcou vodou, netušila, že položila základ tzv. molekulárneho imprintingu (inverznej replikácie). Získaná látka dokázala prednostne adsorbovať len benzén a toluén, kým ku štruktúrne príbuzným zlúčeninám bola inaktívna, teda k BTX sa správala ako pamäťové médium.

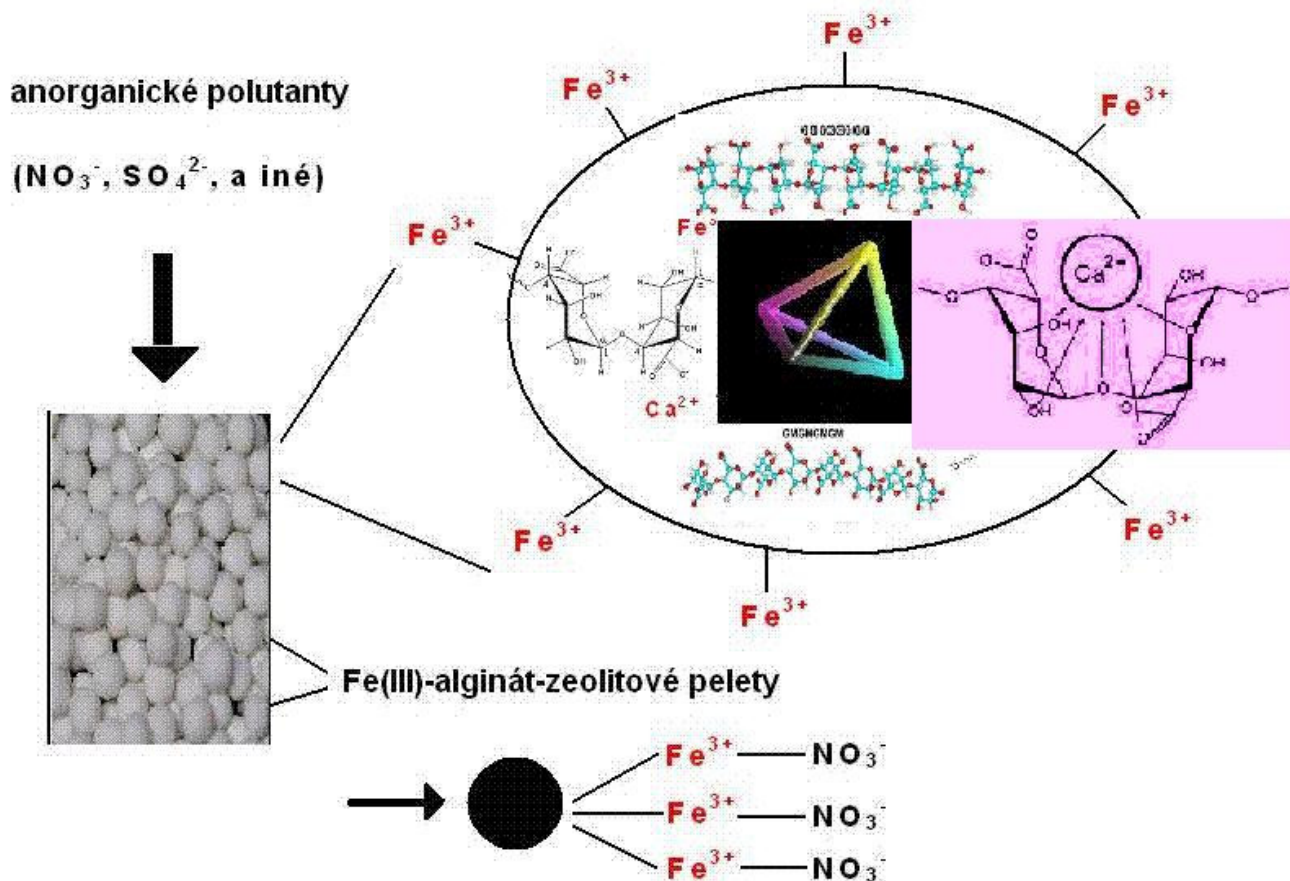
Až v nasledujúcich rokoch sa predmetný fenomén preštudoval komplexnejšie a zmeny povrchovej architektúry siliky sa objasňovali podľa reflektujúcej štruktúry aditív teda templátu. Najspektakulárnejšie výsledky v novej metodológii syntéz dosiahol snáď výskumný tím pod vedením Patrikeeva, ktorý ako templát použil bakteriálne species inkubované na gélovitej silike, ktorú následne kalcinoval. Vypreparovaná silika sa správala v porovnaní s referenčnou silikou ako výrazný promotér bakteriálnych species. Súčasne vykazovala enantioselektívne vlastnosti (afinitu k zrkadlovému izoméru).

Zeolit ako sieťovacie agens pre dizajn nových peletizovaných adsorbentov

Pozornosť vedeckej komunity sa v posledných rokoch zameriava hlavne na polysacharidy, pretože vo svojich stereoregulárnych biopolymérnych reťazcoch obsahujú hydroxylové, acetamido- alebo amínové funkčné skupiny a sú obnoviteľné prírodné zdroje.

Mnohé sú však vo vode rozpustné (cyklodextrín, alginát, škrob, chitosan) a preto sa hybridizujú alebo upravujú a to:

- (i) pomocou sieťovacích agens tak, že vytvárajú kovalentne zosieťované, vo vode nerozpustné, najčastejšie granuly (sférolity) s amorfnou matricou, ale môžu byť tiež filameny, kapsuly, makroretikulárne živice, útvary spongiovej konzistencie (peny) a pod. alebo
- (ii) sa hybridizujú derivatizáciou na tuhý nosič. Zeolit sa overil pre dizajn takýchto adsorbentov v oboch variantoch ako funkčné sieťovacie agens na iónovej báze na základe bohato zastúpených vymeniteľných kationov (Ca^{2+}).

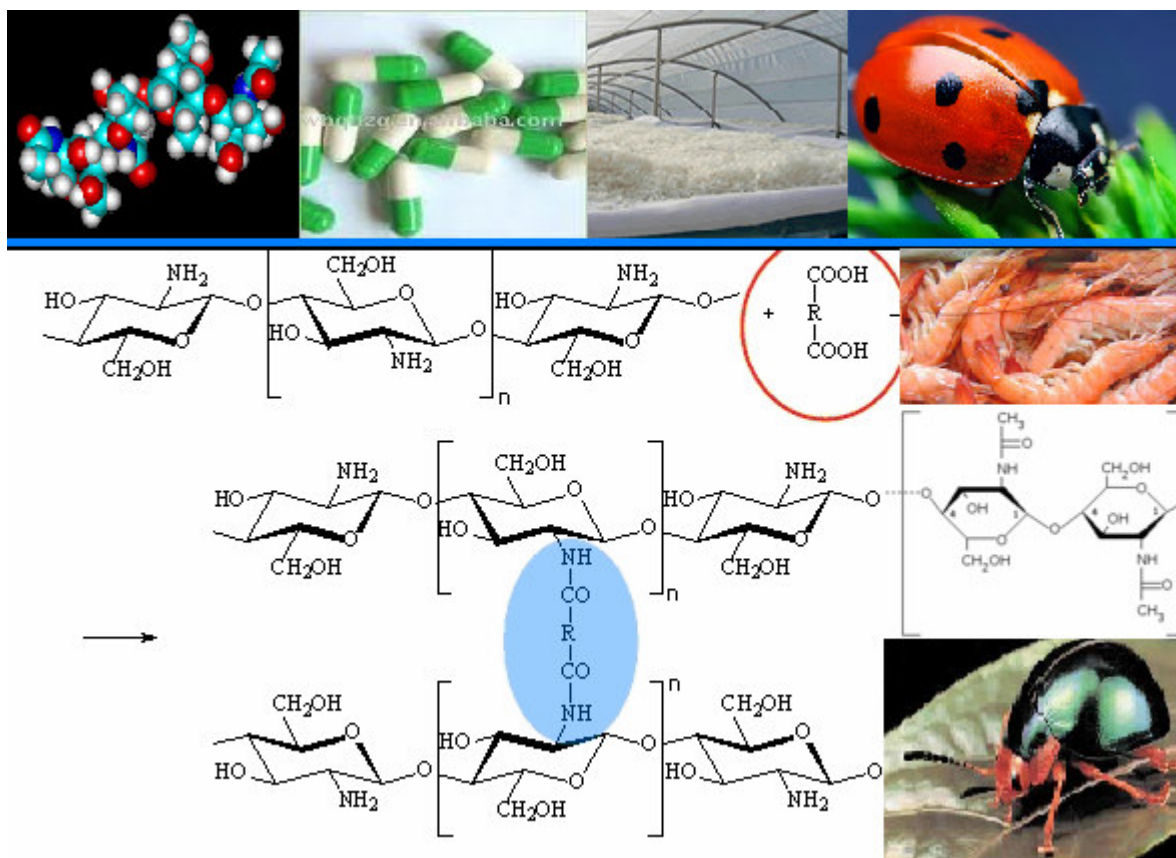


Obrázok 5: Funkčná schéma adsorpcie anorganických aniónov pomocou syntetizovaných alginát-zeolitových peliet

Deponovaním alginátovej membrány na zeolit sa síce nedosiahli reprodukovateľné výsledky, ale jeho peletizáciou z práškovej konzistencie (z) s alginátom (a) v hmotnostnom pomere z/a = 2/1 sa získali adsorbenty s vynikajúcimi vlastnosťami.

Flexibilnejší biopolymérny alginát bol spravidla promotérom adsorpcných vlastností pôvodného zeolitu, pretože ho obohatil o amfotérnu funkciu, navyše so synergickým efektom v prípade, že bol dóvaný makroretikulárnym činidlom Fe(III) iónmi – obrázok 5. Zeolit zvyšuje mechanickú integritu a zlepšuje celkové hydraulické vlastnosti takýchto kompozitných adsorbentov. Tieto biomorfne proenvironmentálne adsorbenty obsahujú teda anorganický komponent – prírodný zeolit (klinoptilolit), ktorý je potvrdeným humánnym enterosorbentom resp. potravným suplementom a ako organický komponent prírodný polysacharid.

Ďalší študovaný biopolymérny prípravok chitosan (obrázok 6), ktorý je chelatačným katiónovým polysacharidom na základe svojej dostupnosti a početných amino- a hydroxylových skupín vzájomne vytvárajúcich enormné množstvo už spomínaných supramolekulárných štruktúr je tiež potenciálnym kandidátom pre syntézu pokročilých organicko-anorganických adsorbentov s amfotérnymi resp. amfífilnými vlastnosťami. Ak je anorganickým komponentom zeolit, organický chelatačný komponent – chitosan musí byť protonizovaný, spravidla v kyslom prostredí tak, aby finálny zeolit-chitosanový produkt dokázal z vody odstraňovať aniónové polutanty.



Obrázok 6: Štruktúra chitosanu a chitínu, u ktorých jediným kritériom rozlíšenia je ich rozpustnosť v kyslých roztokoch (tieto polyméry sú obvykle chitosanom vtedy, ak sú rozpustné v kyslých roztokoch a korešpondujú s viac ako 60% úrovňou deacetylácie)

Záver

Po odskúšaní technologických vlastností novopripravených adsorbentov na báze zeolitu k čomu možno najširšiemu spektru environmentálnych polutantov sa tieto materiály charakterizovali využitím progresívnych analytických metód (XRD, FT IR, SAXS, ^{13}C MAS NMR, Mössbauerova a Ramanova spektroskopia, XPS, SIMS, SEM, HR TEM, AFM, STM) tak, aby sa po depozícii nezeolitovej fázy na nosič objasnili interfaciálne väzby a interakcie v systéme adsorbent/ fázové rozhranie/ adsorbát. Z doteraz realizovaného výskumu možno konštatovať nasledovné stanovisko:

- (i) Uskutočnil sa komplexný výskum zatiaľ komerčne nedostupných adsorbentov resp. ich limitovaných množstiev s využitím sál-gélovej techniky; táto postmodifikácia predstavuje nanosenie nanometrových vrstiev tekutých kryštálov (povrchovo-aktívnych látok ako oktaedecylamónia) a ich samousporiadanie do adsorpčných micel na povrch zeolitu.
- (ii) Na odstránenie iónových polutantov vôd, ako sú v súčasnosti veľmi aktuálne dusičnany a sírany, sa pripravili doposiaľ najučinnejšie – zeolit-alginátové pelety synergujúce aj odstraňovanie kationových zložiek vôd; zeolit najoptimálnejšie v dvojnásobnom prebytku ku flexibilnejšiemu alginátu spravidla zlepšuje hydraulické a mechanické vlastnosti kombinovaného adsorbenta, ale plní tiež funkciu mediátora (makroretikuluje) polysacharidové reťazce do micelárnej konformácie (na sférolity) prostredníctvom svojich vápenatých kationov; alginát rozširuje celkovú funkčnosť a pórovitosť výsledného produktu.

- (iii) Inicioval sa základný výskum zeolit-chitosanového adsorbenta ako promotéra rozširujúceho pôvodné vlastnosti zeolitu o amfifilné; chitosanový biopolymér je prírodný chelatačný kationový polysacharid, ktorý je vzhľadom k svojim početným amino- a hydroxylovým skupinám, vzájomne vytvárajúcich enormné množstvo supramolekulárnych štruktúr, potenciálnym kandidátom na prípravu nových pokročilých adsorbentov na báze zeolitu; rozpracovaný je superjednoduchý postup elektrostatického rozvlákňovania polymérnych chitosanových roztokov a jeho samoorganizovanie do chitosanových filamentov (nanospining) s následnou inklúziou do štruktúrnych kanálov zeolitu.

Literatura

- Fryxell G. E., Cao G. (2007) *Environmental Applications of Nanomaterials*. Imperial College Press. London, 507 p.
- Vansant E. F., Van Der Voort P., Vrancken K. C. (Eds.) (1995) *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*. Studies in Surface Science and Catalysis 93, 572 p.
- Lehn J. M. (1995) *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives* WCH New York.
- Lindoy L. F., Atkinson I. M. (2000) *Self Assembly in Supramolecular Systems*. Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Park H.G., Kim T.W., Chae M.Y., Yoo I.K. (2007) Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics. *Process Biochemistry* 42, 1371 – 1377.
- Desiraju G. R. (1995) *The Crystal as a Supramolecular Entity, Perspectives in Supramolecular Chemistry*. Wiley-Chichester.
- Min J. H., Hering J. G. (1998) Arsenate sorption by Fe(III)-doped alginate gels. *Water Research* 32, 1544 – 1552.
- Vijaya Y., Srinivasa R. P., Boddu V. M., Krishnaiah A. (2008) Modified chitosan and Calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through Adsorption. *Carbohydrate Polymers* 72, 261 – 271.
- Crini G. (2005) Recent development in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science* 30, 38 – 70.
- Shawabkeh R. A. (2004) Synthesis and characterization of activated carbo-alumino-Silicate material from oil shale. *Microporous and Mesoporous Materials* 75, 107 – 114.
- Phan T.N.T., Bacquet M., Morcellet M. (2002) The removal of organic pollutants from water using new silica-supported β -cyclodextrin derivatives 52, 117 – 125.
- Podkoscielny P., Dabrowski A. (2001) Adsorption contribution to the protection of the Human environment. *Annales Uni. M.C. Skłodowska – Curie* 3 – 29.
- Rosabal B. C., Era J. B., Fuentes G. R. (2000) Characterization of Fe^{2+} -containing natural clinoptilolite and its interaction with saccharides. *Mesoporous and Microporous Materials* 38, 161 – 166.
- Mojumdar, S. C., Varshney, K. G., Agrawal, A. (2006) Hybrid Fibrous Ion Exchange Materials: Past, Present and Future. *Res. J. Chem. Environ.* 10 (1), 89 – 97.
- Fiala, J., Kraus, I. (2009) *Povrchy a rozhraní*, ČVUT Praha, 299 p.
- Zukal, A. (2007) Moderní trendy syntézy nanoporéznych materiálu, *Chem. Listy* 101, 208 – 216.
- Alexander, C., Andersson, H. S., Andersson, L. I., Ansell, R. J., Kirsch, N. et al. (2006) Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003, *J. Molecular Recognit.* 19, 106 – 180.
- Baerlocher, C., Meier, W. H., Olson, D. H. (2007) Atlas of zeolite framework types, 6th Edition, Elsevier (<http://www.iza-structure.org/databases/>).

Reháková, M.; Sopková, A.; Lokaj, J.: Natural Zeolitic Material of the Clino-ptilolite Type Doped with Iodine and Its Ions, *Journ. of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 14 (1) 1992, pp. 47 – 54.

Bekkum van H., Flanigen E.M., Jansen J.C.: *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, New York 1991.

Marklík E.: *Zeolity a iontová výměna*, Marklík – Vanura, Praha 2003, 52 str., ISBN: 80-2390967-3.

New synthesis trends of advanced organo-inorganic adsorbents

Eva Chmielewská

Comenius University, Faculty of Natural Science, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovakia

Summary

The main objective of this review is to provide recent information about the most important features of the advanced organo-inorganic composite adsorbents with zeolitic matrix. There is a recent increasing interest in the synthesis of new low-cost adsorbents used for water purification and waste water treatment. Due to huge natural zeolite deposits in Slovakia, the inorganic component of such advanced composite adsorbents has been proposed from the zeolite aluminosilicate and the organic one mostly from natural biopolymers, like alginates, chitosan and the others.

Keywords: *Biopolymers, zeolite – clinoptilolite, combined organo-inorganic adsorbents, epitaxy, imprinting, chitosan, alginate, surfactants*

Adsorpcia fosforečnanov z modelových roztokov na vybraných prírodných a syntetických adsorbentoch

Renata Hodossyová^a, Eva Chmielewská^a, Katarína Gáplovská^b

^aKatedra ekosozológie a fyziotaktiky, ^bChemický ústav, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4

e-mail: hodossyova@fns.uniba.sk, chmielewska@fns.uniba.sk

Súhrn

Cieľom tejto práce je štúdium mechanizmov sorpcie a kinetických dejov prebiehajúcich na povrchu tuhej fázy skúmaných adsorbentov. S využitím získaných výsledkov sa stanovili adsorpcné vlastnosti niektorých prírodných a syntetických adsorbentov v závislosti od ich fyzikálno-chemických interakcií s aniónovými polutantmi fosforečnanov.

Kľúčové slová: adsorpcia, adsorbent, kinetika, zeolity, fosforečnany

Úvod

Vodné toky na Slovensku sú znečisťované nebezpečnými látkami rôzneho druhu – toxickými kovmi (napr. olovo, ortuť, kadmium), škodlivými anorganickými (napr. dusičnany, fosforečnany) a organickými zlúčeninami (napr. tenzidy, ropné substancie).

V prírodných a odpadových vodách sa celkový fosfor vyskytuje v rozpustnej a nerozpustnej forme, pričom obidve formy môžu byť buď anorganického alebo organického pôvodu. V odpadových vodách sa vyskytuje v troch základných chemických formách: orto-, polyfosfátová (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4) a organicky viazaná forma (organofosforové pesticídy, fosfolipidy). Fosfor z antropogénnych zdrojov sa dostáva do podzemných a povrchových vôd z poľnohospodársky obrábaných pôd, ako i odpadovými vodami z niektorých druhov priemyslu (pivovarníctvo, práčovne a textilný priemysel) a splaškovými odpadovými vodami (syntetické a pracie prostriedky). Fosfor z prírodných, tzv. geogénnych zdrojov – rozpúšťaním, zvetraním a vylúhovaním minerálov obsahujúce fosfor, príkladom sú apatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{FCl})_2$ a hydroxylapatit $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})$ – sa v menšom rozsahu dostáva do vôd¹.

Európska hospodárska komisia podľa smernice 91/271 určuje 2 mg.l^{-1} ako maximálnu prípustnú koncentráciu celkového fosforu vypusteného z čistiarní mestských odpadových vôd v citlivej oblasti podliehajúcej eutrofizácii pre mestskú aglomeráciu 10 000 – 100 000 obyvateľov, pričom len 1 mg.l^{-1} určuje pre mestskú aglomeráciu s počtom obyvateľov nad 100 000². Povrchové vody SR sú v ukazovateli nutrienty (fosforečnany a dusičnany) zaradené prevažne do II. a III. triedy kvality (cca 60 % povrchových vôd). Ich zvýšené obsahy vo vodách spôsobuje špecifické problémy (eutrofizáciu vôd) so sprievodnými negatívnymi prejavmi ako sú stimulácia rastu rias a ostatných fotosyntetizujúcich organizmov, nadmerná BSK alebo tvorba toxických látok (sulfánu a amoniaku)³.

Na odstraňovanie fosforečnanov z vôd sa najčastejšie používajú chemické metódy (zrážanie so soľami Fe (II) a Fe (III) alebo hydroxidom vápenatým), fyzikálno-chemické (sorpcie) a biologické, založené na schopnosti mikroorganizmov akumulovať fosfor vo svojich bunkách až do 8 % sušiny (tzv. luxury uptake). Avšak adsorpcia sa radí medzi najpoužívanejšie a ekonomicky najvýhodnejšie metódy odstraňovania kationových a aniónových polutantov. V súčasnosti je na trhu dostupných veľké množstvo konvenčných adsorbentov vhodných na odstraňovanie širokého spektra znečisťujúcich látok. K lacným adsorbentom sa radia prírodné materiály ako napr. lignín, chitín, alginit, zeolity, bentonity, íly, popolčeky alebo rašelina⁴.

Materiál a metódy

Pre modelový zásobný roztok fosforečnanov sa použil $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ p.a; Lachema Brno, ČR, s východiskovou koncentráciou 300mg.l^{-1} rozpustený v destilovanej vode.

Počas experimentálnych skúšok adsorpcie sa použili nasledovné adsorbenty:

- 1.) **Klinoptilolit** – prírodný zeolitový adsorbent so vzorcom $(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})_3\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, ložisko pri Nižnom Hrabovci, dodávateľ Zeocem, a.s. Bystré, SR; granulometria: 0,2 – 0,5 mm, $S(\text{BET})$: $31,7 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 2.) **Kombinovaný chitosan – zeolitový produkt** – pripravený metódou rozvlákňovania na prístroji Nanospider, Technická univerzita v Liberci, Česká republika. Chitosan (Aldrich Co.) je lineárny polykatiónový polymér, ktorý obsahuje 2-acetamido-2-deoxy- β -D-glukopyranózu a 2-amino-2-deoxy- β -D-glukopyranózové zvyšky. Chemicky je to poly-N-glukózoamín; granulometria: 0,2 – 0,5 mm.
- 3.) **Klinoptilolit** – prírodný zeolitový adsorbent, ložisko v juhovýchodnom Hubei, Čína; granulometria: 0,2 – 0,5 mm.
- 4.) **Klinoptilolit** – prírodný zeolitový adsorbent, ložisko v Castle Creek, Idaho, USA; granulometria: 0,2 – 0,5 mm.
- 5.) **Bentonit** – Na-Ca ílový minerál, vzniká premenou vulkanických popolov. Obsah montmorillonitu v bentonite bol cca 40%, ložisko v okrese Žiar nad Hronom (napr. Lieskovec, Jelšový Potok); granulometria: $< 0,2 \text{ mm}$.
- 6.) **Alginit** – prírodný materiál bohatý na organickú hmotu, prevažne z tiel uhynutých rias (algae), ložisko Pinciná pri Lučenci; granulometria: 0,2 – 0,5 mm.
- 7.) **Calsit** – syntetický zeolit typu 5A, syntetizovaný vo VÚRUP-Slovnaft, Bratislava. 70 – 80 % Na iónov je nahradených iónmi Ca, v dehydratovanom stave so vzorcom $\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$; granulometria: 0,2 – 0,5 mm.
- 8.) **GEH¹⁰²** – granulovaný hydroxid železa, pomerne nákladný adsorbent, špecificky vyvinutý na selektívnu adsorpciu ťažkých kovov, špeciálne arzénu z odpadových vôd. Dodávateľom GEH¹⁰² a GEH¹⁰⁴ je Wasserchemie GmbH & Co. KG, Osnabrück, Nemecko; granulometria: $< 0,2 \text{ mm}$, $S(\text{BET})$: $220 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 9.) **GEH¹⁰⁴** – adsorbent na podobnej báze ako GEH¹⁰² s aktívnymi substanciami $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\beta\text{-FeOOH}$ (akagenit), avšak tento je špeciálne aktivovaný na odstraňovanie fosforečnanov z odpadových vôd; granulometria: $< 0,2 \text{ mm}$, $S(\text{BET})$: $220 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 10.) **Slovakit** – komerčný geokompozitný prefabrikát, vyrobený z domácich surovín ako sú dolomit, bentonit, diatomické íly, alginit a zeolit, spevnený len cementovou pastou a tlakom; granulometria: 0,2 – 0,5 mm.
- 11.) **Powersorb U** – univerzálny granulovaný hydrofóbny sorbent zo zmesi celulóзовých vlákien a kaolínového ílu. Producent FS, Ltd. Veľká Británia, dodávateľ Johan ENVIRO, s.r.o., Bratislava.
- 12.) **Troska** – odpadové popolčeky z tepelných elektrární, zložená prevažne z hlinítokremičitanov, pôvod Čína; granulometria: $< 0,2 \text{ mm}$.

Kinetika adsorpcie sa vykonávala v stacionárnom režime za stáleho pretrepávania suspenzie v horizontálnej laboratórnej trepačke Water Bath Shaker Type 357 ELPAN (210 kmitov/min) do max. 6 hodín pri stálej laboratórnej teplote 25°C , pričom sa použilo 0,30 g adsorbentu a 30 ml modelového roztoku fosforečnanov s východiskovou koncentráciou 300mg.l^{-1} . Rovnovážne koncentrácie fosforečnanov po adsorpcii v modelových roztokoch sa stanovili na izotachofertickom analyzátore ZK-02 (Villa Labeco, SR) na Chemickom ústave Príf UK.

Výsledky a diskusia

Experimentálne práce boli zamerané predovšetkým na adsorpciu fosforečnanov vzhľadom na ich relatívne vysoké obsahy v odpadových vodách (cca 5 – 25 mg.l⁻¹ pre komunálne odpadové vody)^{5,6}. K vyhodnoteniu údajov z kinetických experimentov odstraňovania fosforečnanov na adsorbentoch sa použili pomocné vzorce pre výpočet *rovnovážnej adsorpčnej kapacity* a_{rov} (1) a *adsorpčnej účinnosti* η (2), pričom výsledky sú prezentované v tabelárnej podobe (tabulka 1).

Rovnovážna adsorpčná kapacita a_{rov}

$$a_{rov} = \frac{(C_0 - C_{rov}) \cdot V}{m} \quad (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \quad (1)$$

Účinnosť adsorpcie η

$$\eta = \frac{(C_0 - C_{rov}) \cdot 100}{C_0} \quad (\%) \quad (2)$$

Tabulka 1: Prehľad rovnovážnej adsorpčnej kapacity a účinnosti jednotlivých adsorbentov pre odstraňovanie PO₄³⁻

Adsorbent	a_{rov} (mg/g)	η (%)
tuzemský klinoptilolit	8,8	28,1
chitosan-zeolitový produkt	5,4	17,4
čínsky klinoptilolit	5,6	17,9
americký klinoptilolit	7,4	23,9
bentonit	22,6	43,7
alginit	5,2	17,0
Calsit	3,3	10,4
GEH 102	8,3	26,5
GEH 104	13,2	42,1
Slovakit	11,2	35,3
Powersorb U	4,4	14,1
troska	1,0	3,3

Ako vidieť z tabulky 1, najvyššia adsorpčná kapacita pre odstraňovanie fosforečnanov sa dosiahla na adsorbente bentonit ($a_{rov} = 22,6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Ten sa používa jednak ako izolačný materiál pri výstavbe skládok odpadov, ako aj pri výstavbe multibariérového systému úložiska jadrového odpadu⁷.

Druhým najúčinnnejším adsorbentom je syntetický adsorpčný materiál GEH¹⁰². Avšak jeho adsorpčná účinnosť sa výrazne nelíši od adsorpčnej účinnosti skúšaných prírodných adsorbentov – zeolitov, typu klinoptilolit – z ložiska pri Nižnom Hrabovci (SK) a Castle Creek, Idaho (USA). Ich širokospektrálne aplikačné možnosti (napr. v oblasti stavebníctva, poľnohospodárstva, čistenia a úpravy vôd, farmakológie) vyplývajú z ich unikátnych fyzikálno-chemických vlastností ako napr. iónovymenná, sorpčná kapacita, pomerne veľký špecifický povrch alebo ich ekonomická dostupnosť⁸. Trojrozmerná sieť tetraédrov SiO₄⁴⁻ a AlO₄⁵⁻ a permanentne záporný náboj v ich štruktúre umožňuje viazať vymeniteľné kationy^{9,10}.

Na analýzu experimentálnych výsledkov časovej závislosti adsorpcie PO₄³⁻ sa použili dva zjednodušené kinetické modely, a to model pseudo prvého poriadku podľa Lagergrena (1898) (3) a pseudo druhého poriadku podľa McKeyho a Hoa (1999) (4)^{11, 12}. Výsledky pre jednotlivé adsorbenty

z odstraňovania PO_4^{3-} sú prezentované v tab. 2. Konštanty kinetických rovníc boli získané nelineárnou regresnou analýzou experimentálnych výsledkov v programe Qtiplot.

Rovnica pseudo prvého poriadku

$$\ln \left(\frac{a_{rov} - a_t}{a_t} \right) = -k_1 \cdot t \quad (\text{min}^{-1}) \quad (3)$$

Rovnica pseudo druhého poriadku

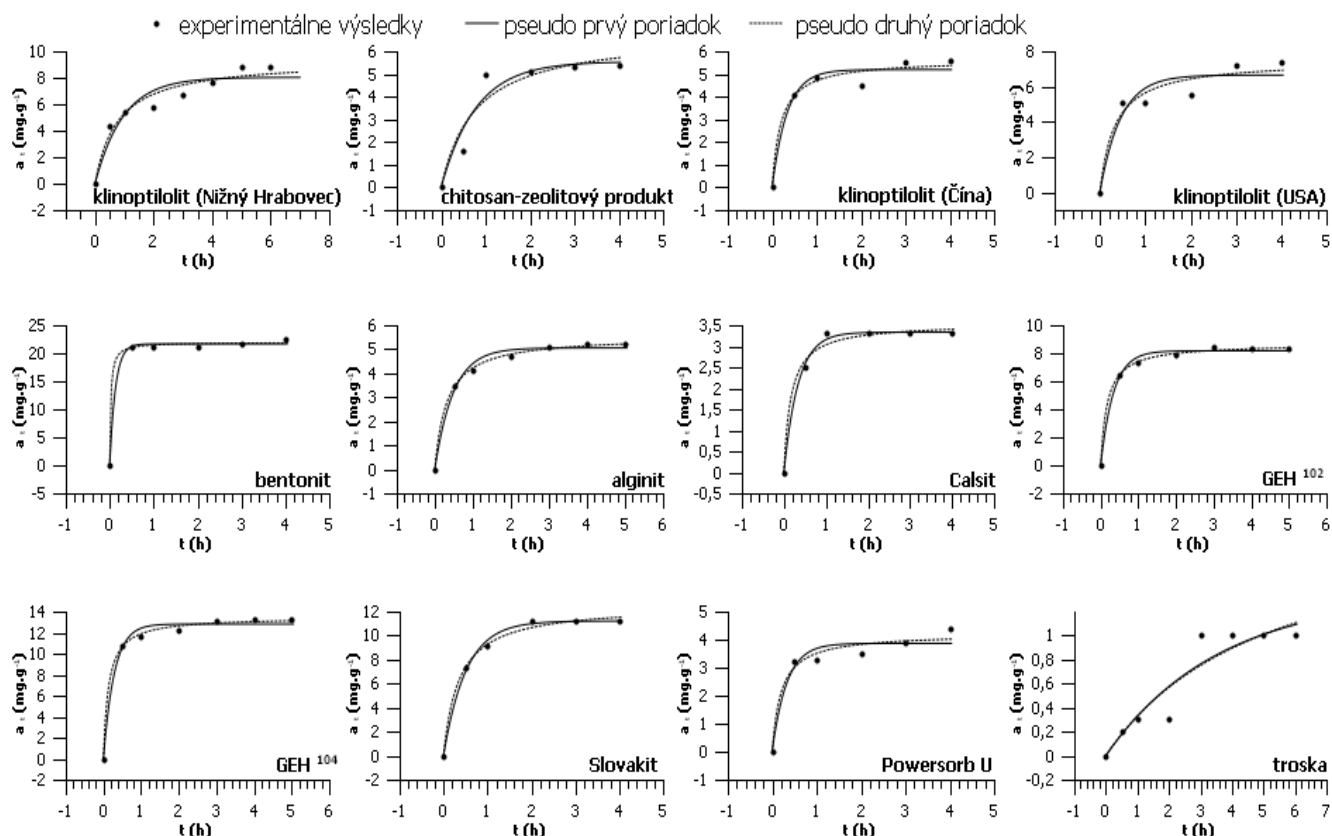
$$\frac{t}{a_t} = \frac{t}{a_{rov}} + \frac{1}{k_2 \cdot a_{rov}^2} \quad (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) \quad (4)$$

Tabulka 2: Tabelárne vyhodnotenie kinetických závislostí pre adsorpciu PO_4^{3-} na vybraných prírodných a syntetických adsorbentoch

PO_4^{3-}	Pseudo prvý poriadok			Pseudo druhý poriadok		
adsorbent	k_1	a_{rov}	R^2	k_2	a_{rov}	R^2
tuzemský klinoptilolit	1,254	7,58	0,9147	0,1386	9,35	0,9525
chitosan-zeolitový produkt	1,271	5,54	0,9240	0,190	6,81	0,9028
čínsky klinoptilolit	2,971	5,18	0,9656	8,998	5,62	0,9766
americký klinoptilolit	2,183	6,64	0,913	4,078	7,40	0,9462
bentonit	7,63	21,65	0,9966	1,97	21,55	0,9962
alginit	2,045	5,05	0,9866	5,739	5,54	0,9979
Calsit	2,937	3,33	0,9968	1,688	3,54	0,9876
GEH 102	2,937	8,16	0,9929	0,675	8,66	0,9982
GEH 104	3,455	12,81	0,9903	5,539	13,40	0,9976
Slovakit	1,941	11,2	0,9956	0,225	12,50	0,9955
Powersorb U	3,043	3,86	0,9512	1,172	4,21	0,9717
troska	0,179	1,83	0,8894	0,032	3,21	0,8838

Uvedené časové závislosti adsorpcie PO_4^{3-} z ich vodných roztokov na vybraných druhoch adsorbentov sú ukážkovo prezentované na obr.1. Kinetické štúdie sú nevyhnutné k stanoveniu potrebného času na dosiahnutie chemickej rovnováhy v adsorpčnom systéme.

Údaje na dole uvedených grafoch potvrdili, že kinetika adsorpcie na študovaných adsorbentoch je kontinuálna, pričom v niektorých prípadoch (bentonit, GEH¹⁰⁴) sa rovnováha dostavila veľmi rýchlo (po prvej polhodine). Rozdiel v adsorpčnej kinetike a v kapacite medzi klinoptilolitmi z troch rôznych ložísk je viditeľný, pričom tuzemský klinoptilolit z ložiska pri Nižnom Hrabovci je najúčinnější. Pri všetkých troch klinoptilolitoch priebeh adsorpcie lepšie fituje kinetický model pseudo druhého poriadku ako kinetický model pseudo prvého poriadku.



Obrázok 1: Grafické zobrazenie kinetických závislostí pre adsorpciu PO_4^{3-} na vybraných prírodných a syntetických adsorbentoch

Záver

Štúdium adsorpčných vlastností na vybraných prírodných a syntetických adsorbentoch bolo vykonané s cieľom zistenia a porovnania ich adsorpčnej účinnosti pre odstraňovanie fosforečnanov z ich modelových roztokov. Zo získaných výsledkov je nám jasné, že prírodný materiál – zeolity typu klinoptilolit v dostatočnej miere odstraňujú PO_4^{3-} na základe tvorby externého precipitátu $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Komerčne dostupné adsorbenty – GEH¹⁰², GEH¹⁰⁴, Slovakit – preukázali podobnú alebo vyššiu adsorpčnú účinnosť, avšak ich finančná nákladnosť limituje ich širšie hospodárske využitie.

Zoznam použitých skratiek

a_{rov} (mg.g^{-1}) – rovnovážna adsorpčná kapacita; množstvo sledovaného polutantu na adsorbente v rovnovážnom stave

a_t (mg.g^{-1}) – okamžitá adsorpčná kapacita; množstvo sledovaného polutantu na adsorbente v čase t

η (%) – účinnosť adsorpcie

C_o (mg.l^{-1}) – východisková koncentrácia aniónového polutantu v roztoku (pred adsorpciou)

C_{rov} (mg.l^{-1}) – rovnovážna koncentrácia aniónového polutantu v roztoku (po adsorpcii)

V (l) – objem modelového roztoku

m (g) – hmotnosť adsorbenta

k_1 (min^{-1}) – rýchlostná konštanta rovnice pseudo prvého poriadku

k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) – rýchlostná konštanta pseudo druhého poriadku

R^2 – koeficient determinácie

Použitá literatúra

- [1] Ilavský, J., Barloková, D., Biskupič, F., 2008: *Chémia vody a hydrobiológia*, Slovenská technická univerzita, str. 303, ISBN 978-80-227-2930-7.
- [2] URL: http://www.mzp.cz/cz/smernice_odpadni_vody, stiahnuté 14.05.2011.
- [3] URL: http://enviroportal.sk/indikatory/detail.php?id_indikator=1746, stiahnuté 11.04.2011.
- [4] Tölgyessy, J. a kol., 1989: *Chémia, biológia a toxikológia vody a ovzdušia*. Veda, Bratislava, 532 str., ISBN 80-224-0034-3.
- [5] Fytianos, K., Voudrias, E., Raikos, N., 1998: Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron, *Environmental Pollution* 101, str. 123 – 130.
- [6] URL: <http://www.lennotech.com/phosphorous-removal.htm>, stiahnuté 14.05.2011.
- [7] Galamboš, M., Roskopfová, O., Kufčáková, J., Rajec, P., 2011: Utilization of Slovak bentonites in deposition of high-level radioactive waste and spent nuclear fuel, *Journal of Radioanalytica and Nuclear Chemistry*, DOI: 10.1007/s10967-011-0987-0.
- [8] Chmielewská, E., Gáplovská, K., Molnár, D., Polakovičová, G., Nagyová, S., 2010: Validity of adsorption efficiency of new combined zeolite based adsorbents towards petroleum, azodyes and some oxyanionic pollutants, *Petroleum & Coal* 52, str. 25 – 30.
- [9] Kozáč, J., 1989: *Výskum základných vlastností a úpravy zeolitového tufu Nižný Hrabovec*. Výskumná správa GS AT NS, Košice.
- [10] Sabová, L., Chmielewská, E., Gáplovská, K., 2010: Príprava a využitie kombinovaných adsorbentov na zeolitovej báze pri odstraňovaní oxy-aniónových polutantov z vôd, *Chemické listy* 104, str. 243 – 250.
- [11] Lagergren, S., 1898: Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga Svenska, Vetenskapsakademins Handlingar* 24, str. 1 – 39.
- [12] McKay, G., Ho, Y.S., 1999: Pseudo-second order model for sorption processes, *Journal of Process Biochemistry* 34, str. 451 – 465.

Adsorption of phosphates from model solutions on the natural and synthetic adsorbents

Renata Hodossyová^a, Eva Chmielewská^a, Katarína Gáplovská^b

^aDepartment of Ecosozology and Physiotactics, ^bChemical Institute, Faculty of Natural Sciences, Comenius University in Bratislava, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava 4

e-mail: hodossyova@fns.uniba.sk, chmielewska@fns.uniba.sk

Summary

The aim of this work was to study the sorption mechanisms and kinetic processes taking place on the solid surface of the mostly natural adsorbents. Using the obtained results, some adsorption properties of selected natural and synthetic adsorbents depending on their physico-chemical interactions with the anionic phosphate pollutants, were determined.

Keywords: adsorption, adsorbent, kinetics, zeolites, phosphates

V týdnu 23. - 27. dubna 2012 se budou v Koutech nad Desnou v hotelu Dlouhé stráně konat tři setkání vědců a odborníků z praxe:

23. - 25. 4. 2012

**21. chemicko-technologická konference
s mezinárodní účastí**

APROCHEM 2012

- technologie
- ropa
- petrochemie

- polymery
- bezpečnost
- prostředí



APROCHEM 2012 PCHE
Na Dračkách 13, 162 00, Praha 6
Tel./Fax.: 220 518 698, M.: 607 671 866
pche@csvts.cz www.aprochem.cz

25. - 27. 4. 2012

**7. ročník symposia
Výsledky výzkumu a vývoje
pro odpadové hospodářství**

ODPADOVÉ FÓRUM 2012

- předcházení vzniku odpadů
- systémové otázky odpadového hospodářství
- odpadní plyny a čištění spalin
- stavební a minerální odpady
- kapalně odpady a průmyslové odpadní vody

- sanace ekologických zátěží
- materiálové využití odpadů
- energetické využití odpadů
- biodegradabilní odpady
- nebezpečné odpady

CEMC

symposium@cemc.cz • www.odpadoveforum.cz

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

OZE 2012

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

CEMC, Jevanská 12, 100 31, Praha 10
Tel.: 274 784 417
info@oze2012.cz
www.oze2012.cz

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

APROCHEM • WASTE FORUM • OZE CONFERENCES

BRIEF INFORMATION

The tradition of annually held conferences APROCHEM - Chemical Process Progress, Environment and Safety was created 1991. Odpadové Fórum - Waste Forum joined 2006 and OZE Conference - Renewable Energy Sources in 2010. The three conferences are traditionally held mutually within one April week - the coming one 23. - 27. 4. 2012. Venue Kouty nad Desnou, Moravian Mountains Jeseníky, Hotel Dlouhé Stráně. Foreign participants are invited and welcomed. Paper presentation in Czech, Slovak or English. Paper Applications are requested before 15. 1. 2012. Paper Full Texts before 15. 3. 2012. 2nd Circular - Invitation for Participation, Registration and Program will be available in February on web. Applications for participation will be expected before 25. 3. 2012. Paper full texts will be edited on CD ROM. Exhibition booths and advertizing opportunities on request available. Registration in one of the conferences authorize the Participant to join other events free. Usual attendance of events 210 - 150 - 60 participants and 120 - 80 - 30 papers. Standard Registration Fee 160 EUR. Other information and contacts see above. We are looking forward to welcome you in Jeseníky.