

# WASTE FORUM



RECENZOVANÝ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE  
PRO ODPADOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ

ROČNÍK 2013

číslo 2  
strana 47 – 135

**Patron čísla**  
**Časopis ODPADOVÉ FÓRUM**  
odborný měsíčník o odpadech a druhotných surovinách  
[www.odpadoveforum.cz](http://www.odpadoveforum.cz)

## OBSAH

Úvodní slovo šéfredaktora	49
Pro autory	49
<b>Nové technológie výstavby z pohľadu znižovania odpadov</b> New construction technology in terms of waste reduction <i>Mária KOZLOVSKÁ, Marcela SPIŠÁKOVÁ</i>	50
<b>Možnosť využitia skládkovaného elektrárenského popílku pro výrobu cementových kompozitů</b> Possibility of using wet way dumped fly ash in the cement composites <i>Denisa ORSÁKOVÁ, Rudolf HELA</i>	61
<b>Monitoring kvality popelů ze spalování biomasy (2. část – rizikové prvky, PAU)</b> The monitoring of ash quality from biomass combustion (Part 2 –risk elements, PAH's) <i>Pavla OCHECOVÁ, Pavel TLUSTOŠ, Jiřina SZÁKOVÁ, Ivana PERNÁ, Tomáš HANZLÍČEK</i>	67
<b>Polyphenols from grape pomace and their UV radiation testing in carboxymethyl cellulose films</b> Polyfenoly z hroznových výlisků a jejich testování UV zářením v karboxymethylcelulóзовých filmech <i>Hana KRÍŽOVÁ, Jakub WIENER</i>	76
<b>Zpracování síry z odsíření odpadních plynů ze zplynění uhlí na agrochemické přípravky</b> Processing of sulfur from flue gas desulfurization of coal gasification for agrochemical products <i>Petr BURYAN</i>	83
<b>Získavanie medi z dosiek plošných spojov spôsobom biolúhovania</b> Copper recovery from printed circuit boards by bioleaching <i>Anna MRAŽÍKOVÁ, Renáta MARCINČÁKOVÁ, Jana KADUKOVÁ</i>	90
<b>Thermal activity of municipal waste landfills – methods and results: a case study in the Central Bohemia</b> Termická aktivita skládek komunálních odpadů – metody a výsledky: případová studie ve středních Čechách <i>Helena STRAKOVÁ</i>	95
<b>Comparison of two yeast biosurfactants for the removal of petroleum hydrocarbons</b> Porovnání dvou typů kvasinkových biosurfaktantů pro odstraňování ropných uhlovodíků <i>Marek ŠÍR, Zuzana HONZAJKOVÁ, Kristina TURNVALDOVÁ, Jiří MIKEŠ, Martin KUBAL, Radek VURM, Juraj GRÍGEL, Miroslav MINAŘÍK</i>	104
<b>Vliv kolísání teploty na čištění odpadních vod s extrémním obsahem dusíku</b> The Influence of Temperature Fluctuation on the Treatment of Wastewater with Extreme Nitrogen Content <i>Helena HRNČIŘOVÁ, Pavel ŠVEHLA, Josef RADECHOVSKÝ, Lukáš PACEK, Blanka MIKULOVÁ, Jiří BALÍK</i>	110
<b>Srážení struvitu pro recyklaci nutrientů z odpadních vod: vliv pH a kinetika procesu v modelových systémech</b> Struvite precipitation utilized for recovery of nutrients from wastewater: Effect of pH and reaction kinetics measurement in model systems <i>Ondřej LHOTSKÝ, Luboš ZÁPOTOCKÝ, Marek ŠVÁB, Tereza HUDCOVÁ</i>	120
<b>Iónová výmena a adsorpcia na slovenskom klinoptilolitovom tufe z pohľadu retrospektív a súčasnosti</b> Ion Exchange and Adsorption using the Slovakian Clinoptilolite-rich Tuff – via the Retrospectives to the Present State <i>Eva CHMIELEWSKÁ, Josef KONEČNÝ, Zdeněk BOŠAN, Ján ŠVANCER</i>	128
<b>Symposium ODPADOVÉ FÓRUM 2013 – zvláště exkurze se vydařila</b> <i>Ondřej Procházka</i>	135
<b>První setkání pedagogů – odpadářů</b>	135

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

ISSN: 1804-0195; [www.WasteForum.cz](http://www.WasteForum.cz). Vychází čtvrtletně.

Časopis je na Seznamu neimpaktovaných recenzovaných periodik vydávaných v ČR.

Ročník 2013, číslo 2

Vydavatel: CEMC – České ekologické manažerské centrum, IČO: 45249741, [www.cemc.cz](http://www.cemc.cz)

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

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

Redakční rada: Prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D., 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. Dr. Ing. Martin Kubal, doc. Ing. Lubomír Růžek, CSc., doc. Ing. Miroslav Škopán, CSc., Ing. Vratislav Bednařík, CSc.

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 4. 2013. Vychází: 19. 6 2013



## Úvodní slovo šéfredaktora

*Tak máme za sebou již 8. ročník symposia Výsledky vědy a výzkumu pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2013 za sebou. Byl bych nerad, kdyby to vyznělo tak, že jej snad připravuji a organizuji nerad. Naopak rád se znovu a znovu setkávám s těmi, kteří na symposium jezdí pravidelně, i s těmi, kteří přijedou poprvé či jen občas. Ale dubnový termín svou kumulací akcí je únavný, člověk s tak širokou oblastí zájmu neví, které akce se má zúčastnit a kterou oželeť, protože ještě musí připravovat měsíčník Odpadové fórum, který jej vlastně živí.*

*Vzhledem k tomu, že stále častěji slyšíme stesky na odlehlost místa konání symposia (Kouty nad Desnou v Jeseníkách), zvažujeme do budoucna změnu místa a možná i termínu. V tomto směru připravuji e-mailovou anketu a prosím všechny čtenáře těchto řádků, aby se do ní zapojili, až je oslovím. A to bez ohledu, jestli na symposium jezdí a nebo se jej dosud nezúčastnili. Podrobnou zprávu o průběhu letošního ročníku symposia a jeho programu jsme uveřejnili v červnovém Odpadovém fóru a tyto dvě strany jsme rovněž připojili na samý konec tohoto čísla.*

*Ještě jedna akce se za naší patronace a spoluorganizace v dubnu uskutečnila. Bylo to První setkání pedagogů pro obor odpadového hospodářství. Pár řádků a obrázků z něj najdete rovněž na konci čísla.*

*Z internetových stránek Rady pro vědu, výzkum a inovace jsem se dozvěděl, že stávající Seznam neimpaktovaných recenzovaných periodik vydávaných v ČR přestal koncem loňského roku platit a že se sestavuje nový. Je zvláštní, že ani mne jako šéfredaktora, ani CEMC coby vydavatele nikdo nekontaktoval s touto informací, ani o tom, že je třeba vyplnit v krátké době nový dotazník. A že bych byl pravidelným návštěvníkem stránek [www.vyzkum.cz](http://www.vyzkum.cz), to tedy nejsem. Naštěstí jsem na to byl upozorněn některými členy redakční rady, kterým za to tímto děkuji. Vše jsem nakonec stihl a podle obsahu dotazníku (byl méně přísný než ten předchozí) by neměl být se umístěním tohoto časopisu v novém seznamu problém. Ale kdo ví?*

Ondřej Procházka

## Pro autory

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

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

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

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

**Uzávěrka dalšího čísla časopisu WASTE FORUM je 8. července 2013, další pak 8. října.**

# Nové technológie výstavby z pohľadu znižovania odpadov

Mária KOZLOVSKÁ, Marcela SPIŠÁKOVÁ

Technická univerzita v Košiciach, Stavebná fakulta, Vysokoškolská 4, 042 00  
Košice, e-mail: [maria.kozlovska@tuke.sk](mailto:maria.kozlovska@tuke.sk)

## Súhrn

V súčasnej dobe trvaloudržateľných prístupov je v popredí záujmu riešenie problematiky obrovského množstva stavebného a demolačného odpadu (SDO). Stavebný odpad je považovaný za jeden z hlavných faktorov, ktoré majú vplyv na životné prostredie. Zvyšujúci sa environmentálny dopad stavebníctva sa stáva vážnym problémom, ktorý spôsobuje významné poškodenie nielen samotného ekosystému, ale aj stavebných robotníkov a obyvateľov v okolí staveniska. Preto je v rámci stavebného priemyslu a samotnej stavebnej výroby nevyhnutné neustále sa snažiť o udržateľnosť stavebných konštrukcií ako aj zníženie environmentálnych vplyvov samotnej výstavby. Výskumy preukazujú, že v rámci priemyselných odvetí EÚ je stavebníctvo tretí najväčší znečisťovateľ životného prostredia a stavebný a demolačný odpad (SDO) predstavuje asi tretinu z celkového objemu vzniknutých odpadov. Preto je nevyhnuté sa zaoberať možnosťami znižovania vzniku stavebných odpadov, či už tradičnými spôsobmi (napr. recykláciou) alebo menej netradičnými prístupmi, ktoré majú snahu predchádzať samotnému vzniku odpadov.

Jedným z takýchto prístupov je použitie nových stavebných technológií – tiež nazývaných ako moderné metódy výstavby (MMV, resp. MMC – Modern Methods of Construction), ktoré majú významný potenciál pre znižovanie množstva odpadov. MMC vo svojej podstate znamenajú zhotovovanie viac či menej kompletizovaných častí stavebných konštrukcií vo výrobníach, s vysokým potenciálnom znižovania odpadov, ako vo fáze výroby stavebných prvkov, tak aj vo fáze ich zabudovania. Príspevok sa zameriava na výskumy v oblasti znižovania stavebných odpadov prostredníctvom využitia moderných metód výstavby, využívajúcich plošné (panelové) a priestorové (modulové) konštrukcie. Záver príspevku monitoruje podmienky a stav v oblasti stavebných odpadov na Slovensku a vo vybraných krajinách a popisuje situáciu v oblasti prefabrikácie, ako základnej technológie MMV, a jej využitia v podmienkach stavebníctva na Slovensku.

**Kľúčové slová:** výstavba, stavebný odpad, znižovanie množstva odpadov, moderné metódy výstavby (MMV),

## Úvod

Súčasné štúdie poukazujú na fakt, že stavebníctvo je tretí najväčší sektor z pohľadu znečisťovania životného prostredia<sup>1</sup>. Stavebný priemysel produkuje významné množstvo stavebných a demolačných odpadov. Podľa údajov Európskej environmentálnej agentúry (European Environmental Agency – EEA), podiel SDO vzhľadom na celkové množstvo odpadov predstavuje 33 %. Na Slovensku SDO predstavuje 25 % z celkového množstva vzniknutých odpadov, čím sa nevymykáme z priemeru v EÚ. Vo všeobecnosti je stavebný odpad definovaný ako vedľajší produkt, tvorený pri odstraňovaní konštrukcie budov a inžinierskych stavieb a pri renováciách a demolačných prácach na stavenisku<sup>2</sup>. Stavebné aktivity produkujú približne 20 – 30 % zo všetkých odpadov uložených na skládkach v Austrálii, 29 % zo všetkých vzniknutých tuhých odpadov v USA a viac ako 50 % odpadov uložených na skládkach vo Veľkej Británii<sup>4</sup>. Preto je nevyhnutné prijať nové, progresívne stavebné technológie a metódy, ktoré umožnia znižovanie množstva odpadov. Jednou z efektívnych možností je implementácia moderných metód výstavby (MMV).

Podľa slovenskej legislatívy<sup>3</sup>, stavebný a demolačný odpad predstavuje odpad, ktorý vzniká v dôsledku uskutočňovania stavebných prác, zabezpečovacích prác, ako aj prác vykonávaných pri údržbe stavieb (udržiavacie práce), pri úprave (rekonštrukcii) stavieb alebo odstraňovaní (demolácii) stavieb. Znižovanie stavebných odpadov má vzrastajúci význam v rámci trvaloudržateľnej výstavby

a predstavuje proces, ktorý má zabrániť, eliminovať alebo znížiť vznik odpadov už pri koncepte a návrhu stavebných konštrukcií a výbere vhodných technológií a materiálov. So zvyšujúcimi sa nárokmi na realizáciu významných stavebných projektov infraštruktúry, ako aj polyfunkčných projektov, narastá potenciál množstva vzniknutých stavebných odpadov<sup>4</sup>.

V rámci stavebníctva v súčasnosti vzniká nová výzva – identifikovať a poukázať na nové možnosti, ktoré majú zamedziť, resp. minimalizovať odpady, podporovať ich znovu využívanie, recykláciu a nakladanie s nimi<sup>5</sup>. Jedným z efektívnych spôsobov riešenia tejto novej požiadavky je prijatie a využívanie MMV. Ďalšie časti príspevku sa zameriavajú na teoretickú analýzu moderných metód výstavby a ich potenciálom v rámci znižovania odpadov pri realizácii stavieb.

## 1. Moderné metódy výstavby – potenciál pre znižovanie odpadov

Moderné metódy výstavby primárne predstavujú výrobu konštrukcií alebo ich častí vo výrobníach, s možnosťou využitia výhod takejto výroby, ktorými sú kratšia doba výstavby, menej realizačných chýb, zníženie nárokov na energiu, či zníženie tvorby odpadov<sup>6</sup>, čo poukazuje na výrazný potenciál pre zníženie tvorby odpadov na stavenisku<sup>7</sup>, ako aj zníženie bezpečnostných rizík<sup>8</sup>. V oblasti terminológie sa v súčasnosti preferuje pojem moderné metódy výstavby pred pojmom – mimostavenisková výroba (OSM – Off-Site Manufacturing), vzhľadom na to, že MMV obsahujú niekoľko dôležitých typov stavebných metód, ktoré zahŕňajú aj realizáciu niektorých prvkov z výroby na stavenisku a nielen realizáciu prvkov vyrábaných vo výrobníach, známych ako prefabrikácia.

Samotnú prefabrikáciu môžeme definovať ako výrobný proces, obvykle prebiehajúci v špecializovaných zariadeniach, v ktorých sú rôzne materiály spájané do výsledného tvaru prvkov jednotlivých konštrukcií alebo ich častí<sup>9</sup>. V súvislosti so zhotovovaním prefabrikovaných konštrukcií sa hovorí o predmontáži a montáži. Predmontáž predstavuje proces, pri ktorom sú rôzne materiály, prefabrikované prvky a/alebo zariadenia spájané dokopy a premiestňované na stavenisko pre ich montáž – následné zabudovanie do celku. Predmontáž môže byť dokončená na stavenisku alebo na mieste konečného zabudovania a často obsahuje iba časti systému a profesijné práce, ktoré sú nevyhnutné. Predmontáž spravidla pozostáva z kombinácie prefabrikácie a modularizácie (úpravy pre systémové riešenie). Prefabrikované komponenty môžu byť vyrobené mimo staveniska a následne zmontované na stavenisku. Tieto prvky sú podobne ako moduly inštalované na stavenisku<sup>9</sup>.

V rámci analýzy prefabrikovaných prvkov môžeme tvarovo určiť dva základné typy výrobkov:

- Prefabrikované panely – predstavujú predpripravené steny, podlahy, strechy, atď., ktoré sú následne prepravené na stavenisko a vmontované do stavebného objektu alebo jeho časti. Niektoré prefabrikované panely môžu už obsahovať zabudované elektrické a technické rozvody konštrukcie, čo výrazne zrýchľuje samotný proces výstavby (**obrázok 1a**).
- Prefabrikované moduly – predstavujú predpripravené priestory alebo ich časti. Ich následným zložením na stavenisku je možné rýchlo a efektívne zostaviť celú konštrukciu. Najčastejšie sú formou modulu dodávané kúpeľne alebo kuchyne (**obrázok 1b**).



**Obrázok 1: Montovanie prefabrikovaného panelu (1a) a modulu (1b) na stavbe**  
zdroj: [www.trada.co.uk/Timber frame](http://www.trada.co.uk/Timber%20frame)

## 1.1. Produkty moderných metód výstavby

Podľa autorov štúdie "Current practices and future potential in modern methods of construction"<sup>7</sup>, produkty MMV môžeme rozdeliť do týchto kategórií:

- a) objemové moduly – predstavujú kľúčovú technológiu MMV, umožňujúcu nahradiť niekoľko staveniskových výrobkov, pri realizácii ktorých vznikajú výrazné objemy SDO (napr. izolácie obvodových stien, strešná krytina, tehly, tvárnice, suché omietky, obklady zhotovované na stavenisku a obalový materiál),
- b) drevené alebo oceľové rámové konštrukcie budov – využívajú sa najmä pri výstavbe bytových domov a nahrádzajú najmä preferované betónové prvky pri zhotovovaní obvodových stien stavebných konštrukcií,
- c) prefabrikované kuchynské a kúpeľňové jadrá – zvyšuje sa po nich dopyt najmä v oblasti výstavby bývania pre jednotlivcov (Single Living Accommodation – SLA), čo predstavuje najmä ubytovanie v rámci internátov a vo výškových apartmánových budovách,
- d) kompozitné sendvičové izolačné (nenosné) panely – využívajú sa na zhotovovanie stien a striech,
- e) ľahké oceľové rámové systémy (Light Steel Frame systems – LSF) – predstavujú v súčasnosti najvyužívanejšie a najrozvinutejšie prvky moderných metód výstavby,
- f) prefabrikované panely – konkrétne vonkajšie panelové steny sa čoraz častejšie využívajú ako časť prefabrikovaných panelových stavebných systémov spolu so stropnými panelmi a ostatnými prvkami, ako sú prefabrikované schodiská a strešné konštrukcie,
- g) prefabrikované odľahčené stropné a strešné panely – využívajú sa pri realizácii obytných domov a komerčných stavieb maximálne do 2 podlaží a nahrádzajú zhotovovanie železobetónových alebo drevených stropov priamo na stavenisku,
- h) izolačné panely (Structural Insulated Panels – SIPS) – sú podobné ako sendvičové panely (d), ale na rozdiel od týchto kompozitných panelov sú nosné,
- i) prefabrikované betónové opláštenia (obvodové plášte) – sú vyrábané, dodávané a inštalované priamo na objednávku a mieru zákazníka,
- j) izolačné debnenie (stratené debnenie s tepelnou izoláciou) – predstavuje vo výrobníach zhotovené debnenie, teda systém zahrňujúci jednokomorové expandované polystyrénové (EPS) bloky alebo panely, pre zhotovenie vonkajších stien budov.

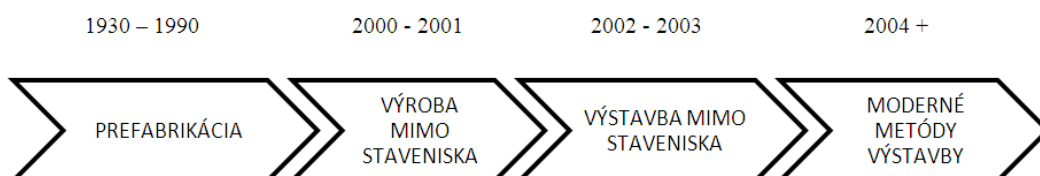
Využívanie MMV vedie k zmene zaužívaných činností na stavenisku a k zmene potreby iných pracovných čiat. V rámci porovnania tradičných a moderných spôsobov výstavby sa na stavenisku môže nachádzať väčšie množstvo prefabrikovaných prvkov (ale montáž môže prebiehať aj priamo z dopravných prostriedkov – **obrázok 2**) a teda je potrebné zabezpečiť priestory na manipuláciu s nimi primerané montážne prostriedky a ich prevádzku. Ak chceme v čo najväčšej miere využiť výhody MMV, ako nástroja pre znižovanie stavebných a demolačných odpadov, je potrebné sa zaoberať ich redukciami už pri samotnom návrhu konštrukcií.



**Obrázok 2: Montáž z dopravných prostriedkov, zdroj: autori**

## 1.2. Moderné metódy výstavby a ich súčasné uplatnenie

Väčšina stavieb je stále realizovaná prostredníctvom tradičných technológií (murovacie a betonárske procesy). Aj keď v krajinách severnej Ameriky sú už dlhodobo prefabrikované technológie výstavby (aj bytových domov) všeobecne dobre prijímané verejnosťou aj stavebným trhom, vo vybraných štátoch EÚ sa najmä v segmente bytových stavieb až v tomto období začína ich renesancia, hoci z minulosti existuje dostatok stavebných skúseností zhotoviteľov s prefabrikáciou. Napríklad vo Veľkej Británii sa niekoľko významných investorov väčších súkromných stavieb začalo zaoberať faktormi MMV, ich výhodami a nevýhodami, čím sa zvýšilo zastúpenie stavieb zhotovených práve prostredníctvom MMV. National House Building Council odhaduje, že vo Veľkej Británii približne 10 % novopostavených domov využíva ako nosný systém drevené rámy a 5 % využíva ostatné druhy MMV. Na druhej strane, rozdielna situácia je aj v rámci samotnej Veľkej Británie. V Škótsku je drevený rámový nosný systém už dlhodobo využívaný a je súčasťou až 60 % novopostavených stavieb. Môžeme sledovať záujem britskej vlády o propagáciu využívania prefabrikovaných stavieb. Veria, že výraznejšie zastúpenie prefabrikácie, môže vyriešiť problém s nedostatkom bytov, napríklad aj preto, že prefabrikáciou sa skracaje doba výstavby na stavenisku približne o polovicu. Preto vláda UK podporuje využívanie MMV a preferuje spoločnosti, ktoré sa zaoberajú MMV. **Obrázok 3** poskytuje prehľad zmeny prístupu britskej vlády k prefabrikovanej výstavbe, ktorá sa výrazne prejavila aj v zmene terminológie v súvislosti s MMV.



**Obrázok 3: Vývoj označenia prefabrikácie vo Veľkej Británii<sup>10</sup>**

Vo Veľkej Británii bol spracovaný prehľad podporných prvkov a bariér pre využívanie MMV v stavebníctve, ktorý je uvedený v **tabuľke 1**. Prevedená analýza prefabrikácie vo Veľkej Británii identifikuje nedostatok požiadaviek trhu a stále negatívne vnímanie prefabrikácie verejnosťou, ako dve najdôležitejšie bariéry pre väčšie využitie prefabrikácie. Negatívny prístup verejnosti k prefabrikácii bytových budov je tretia najvýznamnejšia bariéra pre rozšírenie prijatie MMV. Ako výrazný limitujúci prvok v rámci uplatňovania MMV je považovaný aj názor verejnosti (69 %), že tradičná murovaná výstavba je v porovnaní s modernou výstavbou ekonomicky výhodnejšia.

**Tabuľka1: Podporné prvky a bariéry pre využívanie MMV vo Veľkej Británii<sup>10</sup>**

PODPORA	BARIÉRY
<ul style="list-style-type: none"> <li>• kratší čas výstavby</li> <li>• skúsenosti z iných druhov priemyselných odvetví</li> <li>• vyššia kvalita konštrukčných prvkov</li> <li>• výhody týkajúce sa BOZP</li> <li>• zvyšujúci sa zisk</li> <li>• jednoduché dodržiavanie stavebných predpisovenvironmentálne výhody</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• drahšie ako murovacie procesy</li> <li>• vysoké vstupné kapitálové náklady</li> <li>• prístup verejnosti</li> <li>• nedokázaná spoľahlivosť prefabrikovaných konštrukcií</li> <li>• nie je istý záujem spoločnosti</li> <li>• prístup stavebného priemyslu</li> <li>• nedostatok skúseností s realizáciou prefabrikovaných konštrukcií</li> </ul>

Faktor nedostatku skúseností s realizáciou prefabrikovaných konštrukcií vo Veľkej Británii je v podmienkach slovenského stavebníctva nie až tak opodstatnený. Väčšina zhotoviteľov má bohaté skúsenosti s týmto postupom výstavby, vzhľadom na Slovensku najrozšírenejšiu prefabrikovanú – „panelovú“ výstavbu pred rokom 1989. Na druhej strane, časť verejnosti nemá dobré skúsenosti s touto prefabrikovanou výstavbou, najmä z hľadiska architektonickej uniformity a konštrukčnej úrovne. Príklady moderného prístupu k prefabrikácii môžeme pozorovať hlavne vo vyspelejších krajinách sveta, kde si

Ľudia dobre uvedomujú, že skrátenie doby výstavby a zníženie prácnosti ma jednoznačný dopad na celkovú efektívnosť<sup>11</sup>.

Aj iné krajiny urobili veľký pokrok v rámci využívania MMV. V Japonsku 40 % nových domov využíva moderné metódy výstavby. V Európe je zaznamenaný veľký rozmach využívania MMV, najmä v Nemecku a Škandinávii. Niektoré stavebné firmy v Európe začínajú exportovať montované domy do Veľkej Británie. Napríklad UK Housing Association importuje jednotlivé stavebné moduly z Poľska, kde sú obstarávacie náklady výrazne nižšie ako v Anglicku. Dôvody pre väčšie využívanie MMV v týchto krajinách sú zatiaľ nepreukázané, ale podľa úvahy autorov štúdie to sú<sup>11</sup>:

- chladnejšie podnebie, ktoré má vplyv na kratšiu sezónu výstavby,
- stavebný materiál pre MMV, napríklad stavebné drevo, je ľahko dostupné,
- väčšia tradícia svojpomocnej výstavby, MMV prispieva k tomu, že rýchlejšia doba výstavby tak isto skraca dobu zníženia štandardu bývania pre okolitú výstavbu a umožňuje skoršie bývanie a využívanie budov pre investorov,
- existujú kultúrne preferencie pre určitý vybraný štýl rodinných domov, napríklad drevené konštrukcie v Škandinávii.

### 1.3. Argumenty pre používanie moderných metód výstavby

Aj keď výhody a nevýhody využívania MMV nie sú zatiaľ dostatočne podložené, úzko súvisia s podporou a limitami pre uplatnenie myšlienky prefabrikácie v stavebnej praxi. Na základe dostupných zdrojov<sup>5,6</sup> môžeme určiť tri základné kategórie výhod využívania MMV:

- ekonomické – konštrukcie MMV majú spravidla menej konštrukčných chýb a môžu byť postavené skôr, jednotlivé prvky poskytujú vyššiu kvalitu a štandard, stavebný proces môže byť urýchlený a zlacnený masovou produkciou jednotlivých prefabrikovaných prvkov v továrňach,
- environmentálne – budovy sú navrhnuté a zhotovené s vyššou energetickou efektívnosťou, výstavba si vyžaduje menší objem materiálu dopravovaného na stavenisko a v neposlednom rade, samotná výstavba produkuje menšie množstvo stavebného odpadu,
- sociálne – počas výstavby sa vyskytuje menej nehôd a taktiež je zaznamenaný nižší dopad negatívnych vplyvov výstavby na okolie počas realizačnej fázy, redukcia intenzity práce a pracovných činností poskytuje bezpečnejšie pracovné prostredie, projektanti z rôznych disciplín môžu užšie spolupracovať čo môže vyústiť do skorších a precíznejších návrhov.

Samotné environmentálne benefity využívania MMV je možné rozdeliť do týchto troch základných skupín:

- úspora energie – domy vybudované prostredníctvom MMV majú spravidla menšie energetické nároky na vykurovanie, pretože majú vyššiu úroveň zhotovenia izolácie v obvodových plášťoch a strešných konštrukciách, čím je zabezpečený menší únik tepla z budovy,
- stavebný odpad – množstvo vzniknutých odpadov využitím MMV môže byť znížené, vzhľadom na to, že výroba jednotlivých prvkov prebieha vo výrobných, kde sa jednotlivé materiály objednávajú presne podľa potreby a je nižšie riziko chýb ako pri prácach na stavenisku, napríklad aj vplyvom poveternostných podmienok,
- transport – zhotovovanie stavebných prvkov v továrňach umožňuje redukciiu jednotlivých jazd na stavenisko.

MMV má tiež svoje limity a nevýhody. Tieto moderné metódy výstavby si vyžadujú časovo náročnejší a precíznejší návrh, schvaľovacie procedúry a prípadne aj samotný výrobný proces. Taktiež výrobca jednotlivých prefabrikovaných prvkov potrebuje zabezpečiť dostatočný objem práce, čo si vyžaduje aj časté zmeny návrhu jednotlivých prvkov na základe individuálnych požiadaviek zákazníka. MMV môžu byť z hľadiska nákladov neefektívne pre individuálne malé projekty, pretože nemusia byť pokryté náklady výroby jednotlivých prvkov v malom množstve (ale môžu byť efektívne už pri hromadnej výrobe).



## 2. Znižovanie množstva odpadov prostredníctvom využívania moderných metód výstavby

Moderné metódy výstavby predstavujú jeden z možných nástrojov ako dosiahnuť zníženie vzniknutých stavebných odpadov na stavenisku. Nasledujúca časť príspevku je venovaná analýze vybraných štúdií, ktoré sa zaoberajú možnosťou zníženia vzniku stavebných odpadov prostredníctvom MMV, porovnaním tradičných a netradičných metód výstavby.

### 2.1. Štúdia City University of Hong Kong a Shanghai Jiaotong University, Čína

Podľa autorov štúdie<sup>4</sup>, využívanie moderných metód výstavby predstavuje efektívny a účinný spôsob na minimalizáciu stavebných odpadov. MMV technológie môžu byť použité v rámci riešenia všetkých projektov, avšak žiaden výskum nedokázal efektivitu zavádzania MMV pre jednotlivé typy stavebných projektov. Autori spracovali výskum s cieľom preskúmať redukciu odpadov prostredníctvom využitia prefabrikácie, analýzou 30 stavebných projektov, ktoré využívali tradičné alebo moderné metódy výstavby.

Hoci množstvo a druh odpadov môže byť individuálny, vzhľadom od typu stavebných projektov, predpokladali, že je možné dosiahnuť zníženie množstva odpadov, uprednostnením moderných metód výstavby oproti tradičným metódam. Štruktúrovaný prieskum bol vykonaný za účelom zistenia miery vzniku odpadov, pri uplatnení rôznych stavebných metód. Priemerná úroveň vzniku odpadov pre jednotlivé stavebné procesy (betonárske procesy, vystužovanie, murárske procesy, zhotovovanie sadrokartónových obkladov, omietok, stierok a obkladov) je uvedená v **tabuľke 2**.

**Tabuľka 2: Úroveň vzniku odpadov pre vybrané stavebné procesy<sup>4</sup>**

Procesy	Úroveň vzniku stavebných odpadov (%)		Percentuálna miera redukcie stavebných odpadov (%)
	Tradičné metódy výstavby (TMV)	Moderné metódy výstavby (MMV)	
betonáž	20	2	90
vystužovanie	25	2	92
murovanie	15	NA	NA
sadrokartón	NA	5	NA
omietky	23	0	100
stierky	25	NA	NA
obklady	27	7	74

NA (no available) – nedostupný údaj

Podľa získaných výsledkov o priemernej úrovni vzniku odpadov pre hlavné stavebné činnosti vykonávané na stavenisku, najefektívnejšia redukcia odpadov bola zaznamenaná pri zhotovovaní omietok, pri ktorých bolo dosiahnuté až 100%-né zníženie. Je to možné vysvetliť tým, že uplatnením prefabrikácie nie je nutné zhotovovať omietky, nakoľko povrch prvkov je rovný a hladký, teda vhodný na priame kladenie obkladov alebo iných povrchových úprav. Počas realizácie výskumu respondenti (zhotovovatelia) tvrdili, že napríklad na betónový povrch nie je nutné zhotovovať omietky a po odstránení debnenia je možné naniesť iba 1 – 2 mm vrstvu stierky, namiesto 15 – 20 mm hrubej vrstvy omietky.

Podľa **tabuľky 2**, priemerný vznik odpadov pri tradičných metódach výstavby je oveľa vyšší ako pri prefabrikácii, najmä pri realizácii betonáže, vystužovania, zhotovovania omietok a dlažieb. Výsledok poukazuje na to, že možnosť znižovania odpadov prostredníctvom MMV je rôzna, pri rôznych druhoch projektov, preto je veľmi dôležité ešte pri návrhu projektu dôkladne konštrukčnom zväžiť konštrukčné riešenia. Počas výstavby pozemných stavieb, tvorených železobetónovými konštrukciami, vzniklo na stavenisku viac odpadov ako pri projektoch, kde boli využívané väčšinou murovacie procesy. Na stavenisku vznikal odpad z debniacich, vystužovacích a samotných betonárskych procesov.

## 2.2. Štúdia Tsinghua University, Čína a The Pennsylvania State University, USA

Autori tohto výskumu<sup>12</sup> na základe získaných poznatkov tvrdia, že MMV má mnoho environmentálnych výhod, nie len počas výstavbového procesu, ale aj v rámci celého životného cyklu stavby. Redukcia odpadov bola menovaná ako jedna z najvýraznejších výhod prijatia MMV. Je potrebné si uvedomiť, že väčšina prác vykonávaných vo výrobných závodoch je pod prísnu kontrolou množstva použitých materiálov, čím sa dosahuje, že vzniknuté odpady je možné efektívnejšie znovuvyužiť, resp. recyklovať, čo vyústí do zníženia konečného množstva odpadov.

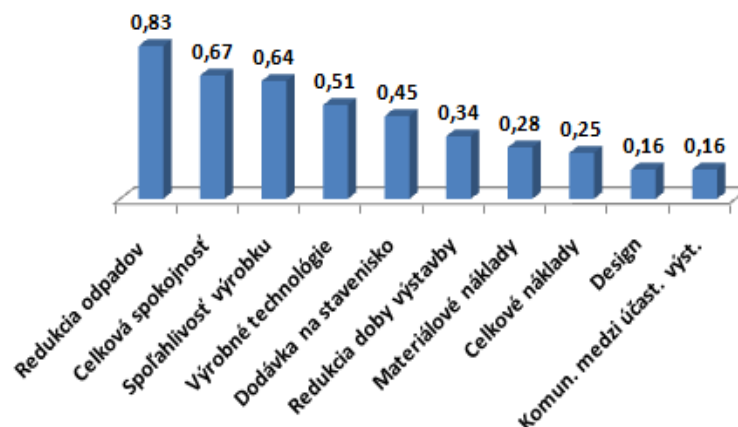
Využívaním moderných metód výstavby sa dosiahne zníženie vzniku odpadov oproti využívaniu tradičných metód výstavby, a to konkrétne pri zhotovovaní omietok až o 100 %, pri realizácii drevených konštrukcií o 74 – 87 % a počas zhotovovania betonárskych procesov o 51 – 60 %<sup>12</sup>. Hoci rozsah znižovania odpadov závisí od využitia stupňa prefabrikácie MMV, priemerná úroveň znižovania odpadov je v rozsahu 65 – 70 %.

## 2.3. Štúdia The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong

Ďalší výskum bol prevedený autormi univerzity v Hong Kongu<sup>13</sup> na základe dotazníkového prieskumu, ktorého cieľom bolo zamerať sa na zistenie všeobecného potenciálu uplatňovania stimulov pre propagáciu prefabrikácie v stavebníctve. Prieskumu sa zúčastnilo 354 odborníkov (zhotovitelia, architekti, statici, geodeti, stavebný dozor) v oblasti stavebníctva z Hong Kongu. Dotazník bol zameraný na problematiku moderných metód výstavby, ich samotného návrhu, výhod a limitujúcich faktorov ich uplatnenia, ako aj na možnosť znižovania odpadov prostredníctvom uplatňovania moderných metód výstavby. Dotazník znovu potvrdil, že priemysel nevenuje dostatočnú pozornosť redukcii odpadov, ale sústreďuje sa najmä na ostatné kritériá výrobného procesu, ako sú čas, náklady a kvalita.

Podľa respondentov dotazníkového prieskumu, najviac odpadov vzniká pri zhotovovaní debnenia železobetónových konštrukcií a betonárskych procesoch, z obalových a ochranných materiálov a z manipulácie s materiálom pre murovacie procesy a z dokončovacích procesov (omietky, podlahy, ...). To indikuje, že redukcia odpadov môže úzko súvisieť s výberom spôsobu výstavby a aj možnosťami využitia triedenia a recyklácie odpadov. Dotazníkový prieskum napríklad ukázal, že tradičné drevené debnenie je hlavným pôvodcom odpadov – približne 30 % z celkových vzniknutých SDO na stavenisku. Mokrý procesy, ako napríklad betonáž, murovanie, omietky, zhotovovanie podláh, produkujú cca 20 % odpadov. Vzhľadom na to, prefabrikácia sa zdá byť ako výhodné riešenie pre odstránenie hlavnej príčiny vzniku stavebných odpadov. Množstvo redukovaného odpadu, využitím prefabrikácie v porovnaní s tradičnými metódami výstavby, je na základe tohto výskumu cca 10 – 20 %, hoci niektorí respondenti toto zníženie potvrdili aj viac ako o 30 % oproti tradičnej výstavbe.

Podľa spracovania dotazníka sa respondenti domnievajú, že redukcia odpadov a zvýšenie kontroly kvality boli najvýznamnejšie výhody využitia moderných metód výstavby, v porovnaní s tradičnou metódou výstavby. Z výskumu tiež vyplynulo, že respondenti považujú redukciiu odpadov na stavenisku za najväčší benefit pri využívaní MMV (**obrázok 4**).



**Obrázok 4: Spokojnosť respondentov s využívaním prefabrikovaných stavebných konštrukcií<sup>3</sup>**

## 2.4. Štúdia Waste and Resources Action Programme

Posledný analyzovaný výskum<sup>7</sup> prezentuje výsledok prieskumu britskej organizácie Waste and Resources Action Programme. Prvá fáza prieskumu bola zameraná na podrobné hodnotenie súčasnej úrovne moderných metód výstavby a možnosť ich využitia pre rôzne segmenty stavieb (stavby pre zdravotníctvo, vzdelávanie, bývanie, ...), identifikáciu pozitívnych a negatívnych faktorov ovplyvňujúcich využívanie MMV a identifikáciu cieľových trhov, kde by bolo možné využiť v čo najväčšej miere tieto metódy.

Druhá fáza výskumu bola zameraná na identifikáciu možností a priorít rôznych sektorov stavebníctva prijať MMV vzhľadom na redukciiu odpadov. Táto fáza projektu bola preto zameraná na určenie kľúčových sektorov stavebníctva a analýzu iniciatívy britskej vlády rozvíjať tie sektory stavebníctva, kde je možné zvýšiť uplatnenie MMV a poskytnúť príležitosti na redukciiu odpadov.

Pri posudzovaní vzniku hlavných zložiek odpadu a stavebných činností, pri ktorých vznikajú, bol spracovaný zoznam výrobkov moderných metód výstavby, ktoré je možné využiť a zároveň sa preukázal aj ich prínos k redukciiu odpadov na stavenisku. Tieto výrobné prvky môžu nahradiť tradičné stavebné materiály a metódy výstavby.

Jedným z cieľov výskumu bolo aj určenie redukciiu odpadov prostredníctvom využívania jednotlivých prvkov MMV. **Tabuľka 3** zobrazuje určenie úrovne redukciiu odpadov v porovnaní s tradičnou metódou výstavby. Správa presne nestanovuje úroveň prínosu celkovej redukciiu odpadov, prináša však pohľad odbornej verejnosti na ich zníženie.

**Tabuľka 3: Predpoklad zníženia vzniku SDO porovnaním moderných a tradičných metód výstavby<sup>7</sup>**

Moderné metódy výstavby (MMV)	Odhadovaná redukciiu stavebného odpadu (%)	Úroveň dôveryhodnosti
objemové modulárne systémy	70 – 90	primeraný odhad
drevené rámové konštrukcie budov	20 – 40	hrubý odhad – závisí od stupňa MMV
systémy z panelových blokov	20 – 30	hrubý odhad
oceľové rámové konštrukcie budov	40 – 50	hrubý odhad
izolované panely (SIPS)	50 – 60	hrubý odhad – závisí od stupňa MMV
kompozitné sendvičové panely	20 – 30	hrubý odhad
prefabrikované opláštenia	40 – 50	hrubý odhad
ľahké oceľové rámové systémy	40 – 70	hrubý odhad – závisí od stupňa MMV
kúpeľňové, sprchovacie a kuchynské jadrá	40 – 50	hrubý odhad
prefabrikované stropné prvky	30 – 40	hrubý odhad
murivo na pero – drážku	30 – 40	hrubý odhad
izolované debnenie	40 – 50	hrubý odhad
konštrukcie tunelového tvaru	50 – 60	hrubý odhad

## 2.5. Nakladanie so stavebným odpadom a podmienky na zavedenie MMV na Slovensku

Vývoj v oblasti stavebnej produkcie má výrazný vplyv na vznik odpadov v stavebníctve. Stavebný priemysel na Slovensku dosahoval najlepšie výsledky v roku 2006 – 2008. Na druhej strane, vplyvom globálnej finančnej krízy, sme od roku 2009 svedkami poklesu stavebnej výroby .

Vývoj v oblasti vzniku stavebných odpadov v analyzovanom období (2000 – 2009) mal klesajúcu tendenciu. Stavebný a demolačný odpad predstavoval 17,5 % z celkových vzniknutých odpadov na Slovensku. Významný je aj fakt, že nebezpečné stavebné odpady predstavovali len 1 – 5 % odpadov. Z toho vyplýva, že stavebný odpad je vhodný na znovu využívanie, alebo jeho následnú recykláciu

a nevyžaduje špeciálne metódy úprav alebo nakladania s nebezpečným odpadom. V **tabuľke 4** sú uvedené údaje o SDO na Slovensku a o nakladaní s ním, v kontexte vývoja tejto problematiky vo vybraných krajinách.

V súčasnosti sa stáva nakladanie s odpadmi dôležitou témou nielen na vládnej úrovni, prijatím záväzných opatrení týkajúcich sa tejto problematiky, ale v čoraz väčšej miere sa tým zaoberá aj samotná verejnosť. Znovu využívanie a recyklácia stavebných odpadov sú podporované vládou v súlade s environmentálnou politikou EÚ. Avšak na druhej strane, aj keď skoro všetky poskytované finančné podpory a fondy sú zamerané na podporu separácie odpadov, znovu využívania a recyklácie, ukladanie odpadov na skládky stále predstavuje hlavný spôsob nakladania so stavebnými odpadmi (**tabuľka 4**). Preto je potrebné hľadať také cesty stavebnej produkcie, ktoré vo svojej podstate budú vzniku odpadov predchádzať.

**Tabuľka 4: Vznik a nakladanie so stavebnými a demolačnými odpadmi vo vybraných krajinách** <sup>13, autori</sup>

Štát	Stavebný a demolačný odpad (mil. t)	Recyklácia/ Znovu využívanie odpadov (%)	Skládkovanie odpadov (%)
<b>Slovensko (2008)</b>	<b>4,4</b>	<b>49</b>	<b>31</b>
Nemecko	59	85	15
Veľká Británia	30	51	40
Francúzsko	24	15	85
Taliano	20	9	91
Španielsko	13	<5	>95
Holandsko	11	90	10
Belgicko	7	87	13
Rakúsko	5	76	15
Portugalsko	3	<5	>95
Dánsko	3	81	13
Grécko	2	<5	>95
Švédsko	2	21	79
Fínsko	1	45	55
Írsko	1	<5	>95
Luxembursko	0	na	na
USA (1996)	136	30	70

Povojnové 50. roky minulého storočia vytvorili v bývalom Československu širokú základňu pre uplatňovanie progresívnych metód výstavby. Pomerne rýchlo sa uplatnila technológia prefabrikovaných panelových domov. V priebehu 40 rokov (v období 1950 – 1993) bolo postavených 790 000 bytov. Na Slovensku sa v súčasnej dobe prefabrikácia používa najmä pri výrobe betónových a oceľových konštrukčných prvkov a pri výstavbe výrobných hál, logistických či obchodných centier, ale aj pri realizácii hotelových či administratívnych stavieb<sup>14</sup>.

V súčasnosti sa na Stavebnej fakulte Technickej univerzity v Košiciach (Ústave technológie a manažmentu v stavebníctve) rozvíja výskum v oblasti uplatnenia prefabrikácie, vrátane možnosti znižovania odpadov prostredníctvom moderných metód výstavby. Výskum je založený okrem iného aj na podrobnej analýze prezentovaných štúdií a na zisťovaní stupňa prefabrikácie a miery jej využívania v podmienkach Slovenska<sup>15,16</sup>. Ďalšia časť výskumu sa zameriava na určenie množstva odpadov pri použití tradičných a moderných metód výstavby a ich vzájomnom porovnaní. Na základe týchto analýz bude monitorovaný potenciál na zníženie odpadov prostredníctvom MMV a navrhnutá metodika pre určenie stupňa prefabrikácie a jej vplyv na znižovanie odpadov, ako aj doby výstavby, znižovanie spotreby energie a zvyšovanie bezpečnosti a ochrany zdravia pri práci a následný výber optimálnej technológie, zohľadňujúcej všetky technické, ekonomické, sociálne aj environmentálne parametre trvalo udržateľnej výstavby.

## Záver

Predkladaný príspevok poskytuje podrobnú analýzu problematiky moderných metód výstavby v kontexte znižovania množstva vzniknutých stavebných odpadov. Predložené 4 zahraničné štúdie jasne preukazujú potenciál využívania MMV ako nástroja pre znižovanie stavebných odpadov na stavenisku. Poukázanie na vplyv využívania MMV ako prostriedku znižovania demolačných odpadov na konci životného cyklu stavby nebolo cieľom príspevku. V súčasnosti prebieha na našom pracovisku podrobný prieskum týkajúci sa uplatnenia MMV v podmienkach slovenského stavebníctva a možnosti využitia výhod takejto výstavby.

Na záver je tiež nutné pripomenúť, že veľmi dôležitý je aj podrobný návrh jednotlivých stavebných konštrukcií. Súčasnú štúdiu totiž dokázali, že hlavná príčina odpadov v stavebníctve je aj častá zmena stavebných projektov a ich návrhov.

## Literatúra

1. Li X., Zhu Y., Zhang Z.: Building and environment, 2009, 766.
2. Cheung C. M.: G Guidelines for reduction of construction waste on building sites, 1993
3. Zákon NR SR č. 409/2006 Zb. o odpadoch a o zmene a doplnení niektorých zákonov, § 40c, ods. 1, čiastka 149, str. 3104
4. Tam V. W. Y., Tam C. M., Zeng S. X., Ng W. C. Y.: Building and environment, 2007, 3642.
5. Baldwin A., Poon Ch. S., Chen L. Y., Austin S., Wong I.: Renewable energy, 2009, 2067.
6. Postnote: *Modern methods of house building*, 2003.
7. Waste and resource programme: *Current practices and future potential in modern methods of construction*, Veľká Británia, 2007.
8. Struková Z.: Innovative approach to modelling of intelligent structural elements in construction, 14. December 2009, 171
9. Haas C. T., O'Connor J. T., Tucker R. L., Eickmann J. A., Fagerlund W. R.: *Prefabrication and Preassembly trends and effects on the construction workforce*, USA, 2000
10. Lovell H., Smith S. J.: Geoforum, 2010, 457.
11. <http://prefabrikovana-vystavba.fsv.cvut.cz/index.php>
12. Chen Y., Okudan G. E., Riley D. R.: Automation in construction, 2010, 235.
13. Jaillon L., Poon C. S., Chiang Y. H.: Waste Management, 2009, 309.
14. Kozlovská M., Urva.: Innovative approaches to modelling of intelligent construction elements in construction 2010, 184
15. Kozlovská M., Spišáková M., Kaleja P.: *Czechstav 2012: Trends in construction 2012*, 79.
16. Župová L.: Multi-dimensional approaches supporting integrated design and management of construction projects 2012, 152

## **New construction technology in terms of waste reduction**

**Mária KOZLOVSKÁ, Marcela SPIŠÁKOVÁ**

*Technical University of Košice, Civil Engineering Faculty*

### **Summary**

*In the present period of sustainable approaches is an urgent issue on huge quantities of wastage generation in construction. Construction waste is considered as one of the main factors having an impact on the environment. The increasing environmental impact from the construction becomes a serious problem that can cause significant damage, not only to ecosystems but also to the health and wellbeing of field workers and nearby residents of construction sites. Therefore, it is necessary to approach and continuous effort within the construction industry and production in order to achieve the objectives sustainable construction as well as reducing of the environmental impacts of construction. A recent study shows that construction is the third largest polluter in terms of environmental pollution and construction waste presents approximately a quarter of the total waste volume. Therefore, it is necessary to consider possibilities for reduce of construction waste origin, whether conventional ways (e.g. recycling) or less unconventional ways.*

*One of the possible solutions is the use of "new construction technologies" – modern methods of construction (MMC) that offer significant potential to minimise construction waste. Modern methods of construction primarily involve more less the manufacture of construction parts in factories, with potential benefits of construction waste reduction in the stage of construction elements production or construction process. The paper is focused on the researches of reduce construction waste through the using of modern methods of panels or modules construction in this field. Conclusion of paper monitors the conditions of construction waste issue in Slovak republic and selected countries and describes a situation in the field of prefabrication, as a basic technology of MMC, use considering the specifics of construction in Slovakia.*

**Keywords:** *construction, construction waste, waste reduction, modern methods of construction (MMC)*

# Možnost využití skládkovaného elektrárenského popílku pro výrobu cementových kompozitů

**Denisa ORSÁKOVÁ, Rudolf HELA**

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Veveří 331/95, Brno 602 00  
e-mail: [orsakova.d@fce.vutbr.cz](mailto:orsakova.d@fce.vutbr.cz), [hela.r@fce.vutbr.cz](mailto:hela.r@fce.vutbr.cz)

## Souhrn

Článek se zabývá studiem možnosti skladování popílku vlhkou cestou, kdy se při vhodné vlhkosti vytvoří na povrchu skladované masy krusta. Tato krusta zabraňuje prašnosti, která je v případě skladování popílků na haldách velkým problémem. Dalším přínosem této metody by bylo snížení ceny popílku jako aktivní příměsi do betonu. Vzhledem k rozdílům mezi obdobími vysoké produkce popílku a zvýšenou poptávkou po něm, je nutné popílek skladovat, což v případě pronájmu skladovacích sil přináší nemalé náklady. Obavou při skladování popílků mimo sila, byla změna jeho vlastností a případné snížení aktivity v cemento-popílkových kompozitech. Studie byla provedena na třech druzích popílku Opatovice – skladovaný od března 2010, od března 2012 a „čerstvý“ popílek odebraný přímo ze silocisterny.

**Klíčová slova:** elektrárenský popílek, skládkování popílku

## Úvod

Elektrárenský popílek je jako příměs do betonu používán již více než padesát let. Začátky používání byly spíše do masivních betonových konstrukcí, kde měl za úkol regulovat vývin hydratačního tepla a tím omezit vznik trhlin. V dnešní době, kdy je neustálý tlak na produkci ekologicky „přátelských“ produktů, je popílek chápán hlavně jako částečná náhrada ekologicky náročného cementu. Popílek jako pucolán je schopen díky poměrně vysokému obsahu reaktivního oxidu křemičitého reagovat s portlanditem z cementu a vytvářet C-S-H struktury podobné těm vzniklým hydratací cementu. Další výhodou je obsah jemných částic, které pomáhají vyplňovat ideální křivku zrnitosti.

Elektrárenský popílek je produkován v tepelných elektrárnách při výrobě elektrické energie. To samozřejmě znamená nevyváženou produkci v průběhu roku. Během zimních měsíců je jeho produkce vyšší než v letních měsících. S tímto trendem ale nekoresponduje jeho spotřeba při výrobě cementových kompozitů. Řešením je skladování zimní produkce popílku pro jeho pozdější použití. Skladování popílků v sílech tuto dysbalanci není schopno vyrovnat zejména kvůli vysoké finanční náročnosti. Skladování velkého množství popílku je možné například na venkovních skládkách a odkalištích. Venkovní skládky ovšem přinášejí ekologickou zátěž, a to zejména vzhledem k vysoké prašnosti nebo vyluhování škodlivých látek. Vhodným řešením se nabízí skladovat popílek v mírně zavlhle formě. Po uložení na venkovní skládku se při určité vlhkosti utvoří na povrchu pevná krusta zabraňující odletování částic popílku. Otázkou zůstává změna vlastností popílku při uložení v této formě po dobu několika měsíců a jeho vhodnost pro další užití do cementových kompozitů.

Studie Peřkové<sup>1</sup> a kolektivu se zabývala změnou vlastností popílků po skladování v odkalištích, tato studie se ovšem zabývá primárně vazbou arzenu ve vzorcích popílků. Studie vlivu skládkování na vlastnosti popílku pro stavební účely zejména pro účely do cementových kompozitů prozatím chybí. V tomto článku jsou popsány vlastnosti popílku z elektrárny Opatovice po různě dlouhé době skládkování v zavhlém stavu.

## Experimentální část

### 1. Skladování a odběr popílků

Ze skládky byly odebrány popílky uložené v březnu 2010 (EOP 03/10) a v březnu 2012 (EOP 03/12) a byly porovnány s popílkem ze zásobního sila (EOP silo A). V průběhu tohoto období nedošlo dle informací ke změně paliva. Skladování popílku bylo provedeno na volném nechráněném prostranství na deponii Elektrárny Opatovice, a. s. Odběr zvlhčeného popílku byl proveden z několika míst deponie, až do hloubky 1 metru (sesyp). Suchý popílek byl odebrán přímo ze silocisterny.

### 2. Předpříprava popílků

Popílky byly po dodání vysušeny v sušárně při teplotě 105 °C do ustálené hmotnosti. Ze získaných hodnot byla vypočtena vlhkost. Hodnoty vlhkostí dodaných popílků jsou uvedeny v **tabulce 2**.

### 3. Provedené analýzy popílků

Na vysušených popílcích byla provedena RTG difrakční analýza pro stanovení mineralogického složení a chemická analýza stanovující obsah  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CaO a ztrátu žíháním. Z hlediska granulometrie byly stanoveny křivky zrnitosti pomocí laserového granulometru MASTERSIZER 2000, měrná hmotnost byla stanovena pyknometricky a měrný povrch metodou dle Blaina. Grafy z RTG difrakční analýzy jsou na **obrázcích 1 až 3**. Hodnoty z chemické analýzy jsou uvedeny v **tabulce 3**, křivky zrnitosti jsou na **obrázku 4**, hodnoty měrné hmotnosti a měrného povrchu jsou v **tabulce 4**.

### 4. Výroba zkušebních těles a provedené zkoušky na ztvrdlých cemento-popílkových maltách

Zkušební tělesa byla vyrobena dle požadavků normy EN 450-1<sup>2</sup>, odkazující na normu EN 196-1<sup>3</sup>. Cemento-popílkové malty byly porovnány s referenční cementovou maltou. Složení receptur je uvedeno v **tabulce 1**. Byl použit cement CEM I 42,5 R ze závodu Mokrý, jako plnivo byl použit normalizovaný křemičitý písek.

**Tabulka 1: Složení receptur**

	Receptura		poznámka
	referenční	S popílkem	
cement	450 g	338 g	
popílek	–	112 g	25 % z $m_c$
voda	225 g	225 g	
písek	1350 g	1350 g	

Zkušební tělesa – trámečky 40×40×160 mm – byla vyrobena dle normy EN 196-1. Z každé receptury bylo vyrobeno šest trámečků pro stanovení pevností v tahu ohybem a v tlaku ve stáří 28 a 90 dní. Z pevností byl stanoven index účinnosti jednotlivých popílků. Index účinnosti (IU) je procentuelní vyjádření hodnoty pevnosti v tlaku cemento-popílkové malty po 28 (resp. 90) dnech vztažené k pevnosti v tlaku referenční normové malty. ČSN EN 450-1 požaduje ve stáří 28 dní hodnotu IU 75 % a po 90 dnech 85 %. Hodnoty pevností po 28 a 90 dnech jsou uvedeny v **tabulce 5 a 6**. Grafické porovnání je na **obrázku 5**.



## Výsledky a diskuse

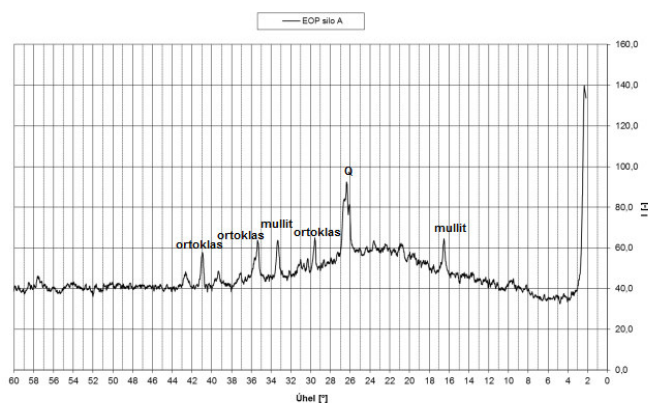
### 1. Vlhkost popílků

Tabulka 2: Vlhkost popílků po dodání

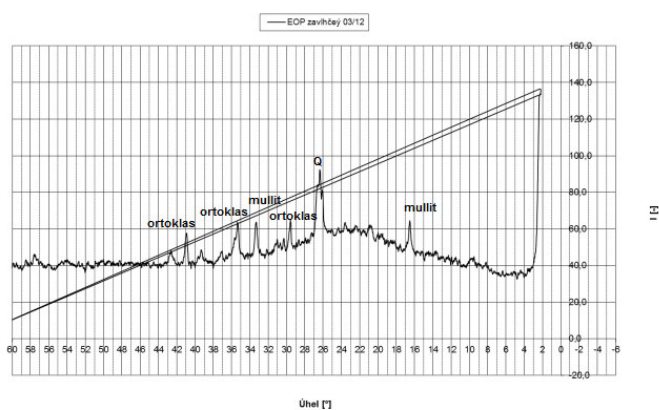
Označení vzorku	Vlhkost vzorku po dodání
EOP silo A	0.0 %
EOP 03/10	18.2 %
EOP 03/12	11.5 %

### 2. Rentgenová difrakční analýza

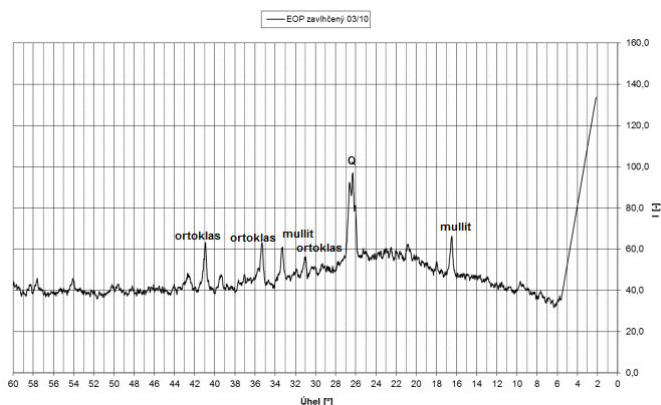
RTG záznamy ukazují u všech popílků stejné mineralogické složení. Objevuje se převážně křemen, mullit a ortoklas. Výška tzv. pozadí, položení linky, která orientačně odpovídá obsahu skelné fáze, je u všech popílků téměř identická.



Obrázek 1: RTG záznam – popílek EOP silo A



Obrázek 3: RTG záznam EOP zavlhčený 03/12



Obrázek 2: RTG záznam EOP zavlhčený 03/10

### 3. Chemická analýza

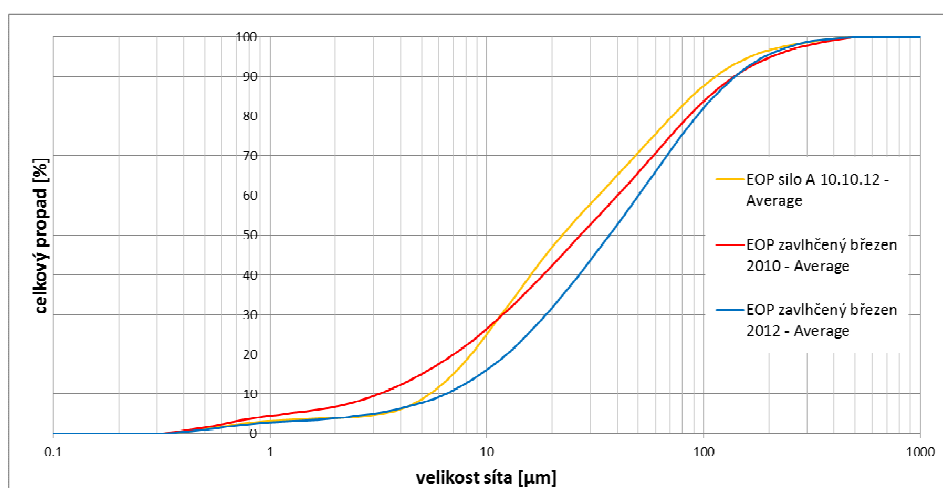
**Tabulka 3: Výsledky chemických analýz popílků EOP silo A, EOP 03/10, EOP 03/12**

	Ztráta žiháním	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
EOP silo A	0,4	1,38	54,0	29,3	6,30
EOP 03/10	-2,79	1,48	56,8	30,6	6,80
EOP 03/12	-0,14	1,19	53,7	28,6	6,04

Z výsledků vyplývá poměrně konstantní chemické složení popílků. Nejvyšší obsah SiO<sub>2</sub> má popílek EOP 03/10, stejné je to i u oxidů železa a hliníku. Vykazuje, ale také největší ztrátu žiháním. Ovšem celkově jsou rozdíly mezi jednotlivými popílků v jejich chemickém složení minimální.

### 4. Granulometrie, měrná hmotnost a měrný povrch

Rovněž granulometrie je poměrně konstantní, nejvíce jemných podílů mají popílků EOP silo A a EOP 03/10. Rozdíly ovšem nejsou nijak velké.



**Obrázek 4: Křivky zrnitosti popílků EOP silo A, EOP 03/10, EOP 03/12**

**Tabulka 4: Měrná hmotnost a měrný povrch popílků EOP silo A, EOP 03/10 a EOP 03/12**

	Měrná hmotnost [kg/m <sup>3</sup> ]	Měrný povrch [cm <sup>2</sup> /g]
EOP silo A	1930	2713
EOP 03/10	1960	2750
EOP 03/12	1870	2640

Hodnoty obou sledovaných veličin se v průběhu skladování nepatrně měnily. Změny ovšem nejsou nijak markantní a odpovídají standartní variabilitě, kterou lze pozorovat u popílků odebíraných přímo v elektrárnách v podobném časovém horizontu.

## 5. Objemová hmotnost, pevnost v tahu ohybem, pevnost v tlaku cemento-popílkových malt

**Tabulka 5: Hodnoty po 28 dnech zrání**

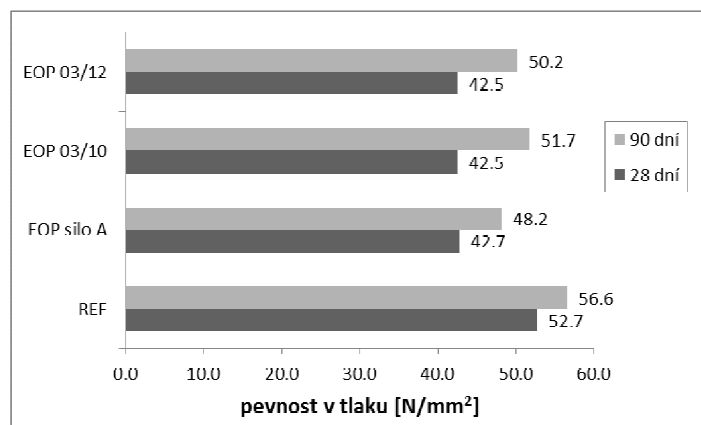
	OH [kg/m <sup>3</sup> ]	Rt [N/mm <sup>2</sup> ]	Rc [N/mm <sup>2</sup> ]	IU [%]
REF	2240	10,4	52,7	–
EOP silo A	2240	9,5	42,7	81
EOP 03/10	2190	8,9	42,5	81
EOP 03/12	2210	9,5	42,5	81

Po 28 dnech zrání byly hodnoty pevností v tlaku cemento-popílkových malt s různými popílků téměř identické. Všechny malty s použitím popílků také splnily požadavek normy EN 450-1 na index účinnosti (IU), který je pro stáří 28 dní minimálně 75 %.

**Tabulka 6: Hodnoty po 90 dnech zrání**

	OH [kg/m <sup>3</sup> ]	Rt [N/mm <sup>2</sup> ]	Rc [N/mm <sup>2</sup> ]	IU [%]
REF	2230	10.2	56.6	–
EOP silo A	2160	9.8	48.2	85
EOP 03/10	2200	9.4	51.7	91
EOP 03/12	2180	9.7	50.2	89

Po 90 dnech zrání se hodnoty pevností v tlaku jednotlivých receptur liší, ale opět se nejedná o výrazné změny a dokonce skládkované popílků vykazují vyšší pevnosti než popílek odebraný ze silocisterny. I v tomto případě indexy účinnosti splňují požadavky normy EN 450-1 (min. 85 % pro stáří 90 dní)



**Obrázek 5: Grafické porovnání pevností v tlaku cementové a cemento-popílkových malt po 28 a 90 dnech zrání**

## Závěry

Výše uvedené výsledky analýz prokázaly zachování vlastností popílků i po dlouhodobém skladování popílků v zavlhlém stavu. Popílků skladované na venkovní skládce vystavené teplotním změnám a dalším klimatickým podmínkám si zachovaly chemické i mineralogické složení, také jejich chování v cementových kompozitech zůstalo bez výrazné změny.

Tímto se otevírá cesta pro tuto metodu skladování popílků bez výrazných nákladů na skladovací prostory – sila, se zachováním jejich vhodnosti do cementových kompozitů.

## Poděkování

Příspěvek vznikl za podpory projektů MPO FR TI3/757 a TA 02010680.

## Literatura

1. PEŤKOVÁ K., LALINSKÁ-VOLEKOVÁ B., JURKOVIČ L., VESELSKÁ V., – *Chemické a mineralogické zloženie elektrárenských popolov (lokalita Zemianske Kostolany)*, 2011, *Mineralia Slovaca* 43, str. 377 – 386, Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086, [www.geology.sk](http://www.geology.sk) 27.3.2013
2. ČSN EN 450-1: Popílek do betonu – Část 1: Definice, specifikace a kritéria shody
3. ČSN EN 196-1: Metody zkoušení cementu – Část 1: Stanovení pevnosti

## Possibility of using wet way dumped fly ash in the cement composites

**Denisa ORSAKOVA, Rudolf HELA**

*Brno University of Technology, Faculty of Civil Engineering, Building materials department*

### Summary

*This paper is focused on the study of the possibility of using wet-way dumped fly ash into the cement composites. In this way of the dumping is fly ash moistened with the right amount of water. On the top of the fly ash mass is created a crust. These crust protects against the dusting and the polluting of the air. The second benefit is decreasing of the fly ash price as an active additive for concrete. One of the price part is the money for an storage in a storage bin. Nevertheless it was some worry about the influence of the wet way dumping on the fly ash properties – especially effect on the activity in the cement-fly ash composites. Three kinds of the fly ash was studied – the fly ash dumped in March 2010, the fly ash dumped in March 2012 and the fly ash from storage silo. Therefore dumping time was 1.5 , 0.5 and 0 years.*

**Keywords:** fly ash, wet way dumping

## Monitoring kvality popelů ze spalování biomasy (2. část – rizikové prvky, PAU)

Pavla OCHECOVÁ<sup>a</sup>, Pavel TLUSTOŠ<sup>a</sup>, Jiřina SZÁKOVÁ<sup>a</sup>, Ivana PERNÁ<sup>b</sup>,  
Tomáš HANZLÍČEK<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, 165 21, Praha 6 – Suchbátka  
e-mail: [ochecova@af.czu.cz](mailto:ochecova@af.czu.cz)

<sup>b</sup> Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v.v.i., V Holešovičkách 41, 182 09,  
Praha 8

### Souhrn

Popele, které vznikají v provozovných spalujících biomasu, obsahují významná množství živin, které by bylo vhodné navracet do půdy. Spalovací proces ovšem není vždy optimálně nastaven a vstupní materiál poté nemusí být dokonale spálen. Popele proto mohou obsahovat polycyklické aromatické sloučeniny, což potvrdily i naše analýzy. Dalším limitujícím faktorem pro aplikaci popelů do půdy mohou být také, v některých případech zvýšené, obsahy rizikových prvků. Přehled platné české i světové legislativy z oblasti hnojiv, popřípadě přímo popelů z biomasy, naznačuje, že naše legislativní předpisy jsou z hlediska maximálních přípustných obsahů rizikových prvků v hnojivých materiálech, oproti zahraničním, velmi přísné a naskýtá se zde proto prostor pro vytvoření normy nové, přímo pro využití popelů ze spalování biomasy.

**Klíčová slova:** popel, biomasa, rizikové prvky, ztráta žíháním, polycyklické aromatické uhlovodíky

### Úvod

Spalovací technologie představují přibližně 90 % celkového zisku energie z biomasy. Výběr a design zařízení na spalování biomasy je primárně ovlivněn charakteristikou paliva, environmentálními limity, pořizovacími náklady a velikostí zařízení. Mezi důležité vlastnosti biomasy, které nás zajímají při jejím zpracování pro energetické účely, řadíme především vlhkost, výhřevnost, podíl uhlíku a těkavých látek, obsah popela/residuí, obsah alkalických kovů a podíl prchavé hořlaviny<sup>1,2</sup>. Voda a popel tvoří nehořlavou část paliva a obě tyto složky snižují výhřevnost paliva. Svou přítomností v palivu přímo ovlivňují konstrukci spalovacích zařízení a při provozu bývají mnohdy zdrojem četných obtíží, z nichž lze uvést např. korozi či znečištění zařízení<sup>2,3</sup>. Požadavky jsou kladeny také na nejvyšší možnou redukci emisí a účinnost zařízení. Existuje několik průmyslových spalovacích systémů, které lze v podstatě rozdělit mezi spalování na pevném loži (roštu), spalování na fluidním loži a prachové spalování<sup>4</sup>, přičemž spalování na roštu je v současné době nejrozšířenějším způsobem spalování biomasy v České republice. Fluidní technologie využívají zatím pouze provozovny v Plzni a Hodoníně.

Obecně je v popelech z biomasy nižší koncentrace rizikových prvků oproti popelům ze spalování fosilních paliv<sup>5</sup>, ovšem jednotlivé popele jsou velice heterogenní a měly by být posuzovány nezávisle. Množství rizikových prvků vázaných v popelích je významně ovlivněno jejich obsahem ve spalované biomase, chováním rizikových prvků během procesu spalování i způsobem odlučování jednotlivých frakcí popela. Koncentrace rizikových prvků je pak zvýšena při spalování biomasy znečištěné různými příměsemi (např. nátěrem u zbytků dřeva z výroby nábytku).

Rizikové prvky jsou obsaženy zejména v úletovém popelu, což si Biedermann a Obernberger (2005)<sup>6</sup> vysvětlují odpařením, následnou kondenzací a navázáním těkavějších prvků (např. Cd a Zn) na povrchu částic úletového popela. Tato skutečnost by mohla limitovat další využití tohoto druhu popela<sup>7</sup>.

Dalším omezením pro využití popelů může být obsah polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU). Emise tvořené vyššími organickými látkami včetně PAU mohou být emitovány přímo nebo se jedná

o produkty termické konverze paliva. V dalším případě organické látky mohou vznikat jako nově syntetizované nežádoucí produkty rekombinací z původních produktů termické konverze biomasy. Množství emitovaných organických látek ze spalování se odvíjí od fyzikálně chemických vlastností paliva a podmínek vlastního procesu spalování. Mezi nejvýznamnější faktory ovlivňující průběh vzniku organických látek patří teplota spalování a přebytek oxidačního média ve spalovacím zařízení<sup>8</sup>.

Cílem předkládané práce je, na základě výsledků analýz popelů z více než 30 spaloven biomasy v České republice, tyto popele kategorizovat dle vstupní suroviny a vytipovat vhodné popele pro použití na zemědělské půdě s ohledem na platnou legislativu České republiky v oblasti hnojiv, která upravuje maximální přípustné obsahy rizikových prvků v materiálech vnášených na zemědělskou půdu. Dále byla v popelech analyzována ztráta žíháním a obsahy polycyklických aromatických uhlovodíků, přičemž zjištěné hodnoty poukazovaly na účinnost spalovacích technologií a mohly by pomoci při rozhodování o vhodnosti použití jednotlivých druhů popelů.

## Legislativa v ČR

Energetickým využitím biomasy vznikají popele, které podle legislativních předpisů ČR spadají do kategorie „Ostatní odpad“ (10 01 01 kotelní prach, 10 01 03 popílek ze spalování rašeliny a neošetřeného dřeva). Ovšem vzhledem ke strategickým dokumentům EU a v souladu s hierarchií nakládání s odpady dle zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech by bylo bezesporu vhodnějším a žádoucím řešením upřednostnit zhodnocení a využití zmíněných materiálů před skládkováním.

Popele nejsou explicitně v naší legislativě zmíněny, a proto je k jejich aplikaci nutné nalézt nebo vytvořit legislativní oporu. V případě, že bude stanovena nová norma, měla by mimo jiné vycházet z bilance dávky živin a vnosu rizikových prvků na půdu, popř. by měl být přijat obecnější předpis, který bude omezovat celkový vnos rizikových prvků do půdy za určité sledované období.

K účelům uvádění do oběhu, skladování a používání hnojiv, pomocných půdních látek, pomocných rostlinných přípravků a substrátů slouží v současné době v České republice zákon č. 9/2009 Sb., přičemž limitní hodnoty rizikových prvků upravuje Příloha č. 1 k vyhlášce č. 271/2009 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva. Jednou z možností, a asi nejvíce vhodnou, je porovnání složení popelů s limitními hodnotami dle požadavků skupiny b) minerální hnojiva s fosforečnou složkou, u nichž je hmotnostní zlomek celkového fosforu jako  $P_2O_5$  menší než 5 %, ostatní minerální hnojiva neobsahující fosfor, pomocné půdní látky, pomocné rostlinné přípravky (**tabulka 1**). Další možnou variantou je porovnat obsahy rizikových prvků v popelích ze spalování biomasy s normami pro použití upravených kalů či sedimentů na zemědělské půdě (**tabulka 1**).

Limitní obsahy polycyklických aromatických uhlovodíků upravuje zákon o hnojivech pouze ve vyhlášce č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě pro sedimenty ( $\Sigma$  13 PAU max. 6 mg/kg sušiny) a půdu ( $\Sigma$  13 PAU max. 1 mg/kg sušiny), na kterou mohou být sedimenty po splnění i všech ostatních podmínek, uvedených ve vyhlášce, aplikovány.

## Legislativa ve světě

Porovnáním legislativy platné v ČR s předpisy USA a vybraných států Evropy pro použití popela (popř. kalu, sedimentu, půdní pomocné látky – ČR, Slovensko) na zemědělské nebo lesní půdě zjistíme, že české normy týkající se hnojivých materiálů lze zařadit mezi ty přísnější předpisy v oblasti limitních obsahů rizikových prvků (**tabulka 1**).

**Tabulka 1: Limitní obsahy rizikových prvků pro použití hnojiva (popela) na zemědělskou a lesní půdu ve vybraných státech Evropy a v USA (mg/kg)**

	ČR <sup>1)</sup>	ČR <sup>2)</sup>	ČR <sup>3)</sup>	SR <sup>4)</sup>	Rakousko <sup>5)</sup>	Dánsko <sup>6)</sup>	Finsko <sup>7)</sup>	Svédsko <sup>8)</sup>	USA <sup>9)</sup>	
	zem.	zem.	zem.	zem.	zem.	zem./lesy	zem.	lesy	lesy	
<b>As</b>	10	30	30	10	20		25	30	30	41
<b>B</b>									800	
<b>Be</b>			5							
<b>Cd</b>	1	5	1	2	8	5/15	1,5	17,5	30	39
<b>Co</b>			30							
<b>Cr</b>	50	200	200	100	250	100	300	300	100	3000
<b>Cu</b>		500	100	200	250		600	700	400	1500
<b>Hg</b>	1	4	0,8	1		0,8	1	1	3	17
<b>Ni</b>		100	80	50	100	30/60	100	150	70	420
<b>Pb</b>	10	200	100	100	100	120	100	150	300	300
<b>Se</b>				5						100
<b>V</b>			180		100				70	
<b>Zn</b>		2500	300	400	1500		1500	4500	7000	2800

- 1) Limitní hodnoty rizikových prvků dle Přílohy č. 1 k vyhlášce č. 271/2009 Sb. (mg/kg půdní pomocné látky)
- 2) Limitní hodnoty rizikových prvků v kalech (mg/kg sušiny) dle Přílohy č. 1 k vyhlášce č. 504/2004 Sb.
- 3) Limitní hodnoty rizikových prvků v sedimentu (mg/kg sušiny) dle Přílohy č. 1 k vyhlášce č. 257/2009 Sb.
- 4) Limitní hodnoty rizikových prvků pro půdní pomocné látky obsahující i odpady dle Přílohy č. 3 k vyhlášce č. 575/2005 Sb.
- 5) Nařízení o využití dřevního popela (Richtlinie für die Aufbringung von Asche aus Holzfeuerungsanlagen und landwirtschaftlich genutzte Böden "Ascherichtlinien 2006").
- 6) Nařízení o využití popela z biomasy v zemědělství včetně lesnictví dle BEK č. 1636 z 13/12/2006 (Bekentgörelse om användelse av aske från förorening och förbräning av biomassa och biomassaaffald till jordbruksförel).)
- 7) Vyhláška Ministerstva zemědělství a lesnictví o dohledu nad používáním hnojivých produktů (Maa-jametsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteistakoskevantoiminnan harjoittamisesta jäsien valvonnasta 13/07).
- 8) Doporučení pro recyklaci popela v lesích (Skogsstyrelsens meddelande 2008:2 "Rekommendationer vid uttag av verkningsrester och askåterföring").
- 9) Limitní hodnoty rizikových prvků pro aplikaci bioodpadů do půdy dle federálních norem EPA 40 CFR, část 503.

## Další specifikace použití popela

Vybrané státy Evropy mají ve svých legislativách, vytvořených speciálně pro využití popela ze spalování biomasy jako hnojivého materiálu, kromě maximálních přípustných obsahů rizikových prvků zanesena některá další omezení pro použití popela z biomasy na půdě, z nichž nejčastěji je určena maximální aplikační dávka popela, minimální obsahy živin v popelu (Finsko, Švédsko) a analýzy polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU), jestliže ztráta žíháním u popela překročí hodnotu 5 % (Rakousko, Dánsko).

## Experimentální část

V rámci projektu bylo zmonitorováno 33 provozoven spalujících biomasu, přičemž bylo odebráno 53 vzorků popelů (22 vzorků roštového popela, 20 vzorků úletového popela a 11 vzorků směsného popela). Převažovaly vzorky ze spalování dřevních materiálů – štěpka (40), kůra (1), piliny (4); popela ze spalování slámy byly zastoupeny pouze 8 vzorky. Většina spalované biomasy pocházela z území České republiky.

## Výsledky a diskuse

### Obsahy rizikových prvků v popelích ze spalování biomasy

**Tabulka 2: Průměrné celkové obsahy a směrodatné odchytky vybraných rizikových prvků u hodnoceného souboru popelů (mg/kg)**

Ppopel	Surovina	Cd (mg/kg)		Pb (mg/kg)		As (mg/kg)		Cr (mg/kg)	
		$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
roštový	dř. štěpka	0,66	0,65	33,55	34,28	18,10	9,35	104,23	54,99
úletový	dř. štěpka	9,26	9,79	80,26	116,70	25,53	19,81	65,68	24,29
směsný	dř. štěpka	5,15	5,06	26,65	15,55	15,16	7,69	55,88	29,36
	sláma	0,50	0,34	8,38	4,28	7,77	5,81	26,19	8,81

$\bar{x}$  = průměr s = směrodatná odchytky

Pokud porovnáme výsledky našich analýz (**tabulka 2**) s limity danými vyhláškou č. 271/2009 Sb. pro pomocnou půdní látku (**tabulka 1**), zjistíme, že hodnoty **kadmia** u roštového popela a směsného popela ze slámy se průměrně pohybují výrazně pod limitem 1 mg Cd/kg (platí i pro použití sedimentů na zemědělské půdě – **tabulka 1**) a tento prvek by tedy ve zmíněných popelích nepředstavoval žádné ohrožení při aplikaci na půdu. Nízký obsah Cd v roštovém popelu ze spalování dřevní hmoty (0,4 mg/kg) potvrzují například také Haraldsen et al. (2011)<sup>9</sup>. Naopak úletový a směsný popel z dřevní štěpky přesahují hranici stanovenou zákonem 9krát, resp. 5krát, což jejich použití značně omezuje. Hodnotu Cd 9 mg/kg v úletovém popelu ze spalování dřevní biomasy uvádí též Berra et al. (2011)<sup>10</sup>. Hranice 5 mg Cd/kg stanovená u upravených kalů v případě jejich aplikace na zemědělskou půdu (**tabulka 1**) není již tak přísná, nicméně vyhovovaly by jí pouze také již výše zmíněné 2 skupiny popelů.

Novelizací vyhlášky č. 474/2000 Sb. na nyní platnou vyhlášku č. 271/2009 Sb. došlo mimo jiné ke zpřísnění limitu pro obsah **olova** v pomocné půdní látce ze 30 mg/kg na 10 mg/kg (**tabulka 1**), a tudíž by dle našich výsledků vyhovovaly pouze směsné popele ze spalování slámy (Pb  $\bar{x}$  = 8,38 mg/kg). Ostatní skupiny (popele ze spalování dřevní štěpky) převyšují v obsahu olova platnou normu 2krát až 3,5krát. Nejvyšší riziko představuje opět úletový popel ze spalování dřevní štěpky. Obsah Pb v dřevním popelu převyšující 30 mg/kg zaznamenal také například Perucci et al. (2008)<sup>11</sup> – 44 mg Pb/kg. Limitní obsah olova v sedimentech, resp. upravených kalech byl stanoven na 100, respektive 200 mg Pb/kg (**tabulka 1**), což je oproti pomocné půdní látce řádově mírnější ustanovení, které by splňovaly veškeré sledované skupiny popelů (průměrné hodnoty).

U **arsenu** byl pro pomocnou půdní látku stanoven limit 10 mg/kg (**tabulka 1**), který splňují opět pouze směsné popele ze spalování slámy (As  $\bar{x}$  = 7,77 mg/kg). Nejvýraznější překročení stanovené hodnoty nalzáme znovu u úletového popela (As  $\bar{x}$  = 25,53 mg/kg), kde byl limit překročen 2,5krát. V porovnání s výsledky Biedermanna a Obernbergera (2005)<sup>5</sup>, kteří zaznamenali obsahy As v popelích ze spalování dřevní hmoty i slámy mezi 0,1 – 0,2 mg/kg, jsou obsahy As v námi hodnocených vzorcích popelů nesrovnatelně vyšší. Upravené kaly i sedimenty byly shodně omezeny hodnotou 30 mg As/kg (**tabulka 1**), které by vyhovovaly všechny průměrné obsahy arsenu v našich vzorcích popelů.

**Chrom**, jehož maximální obsah v pomocné půdní látce byl omezen 50 mg/kg (**tabulka 1**) v našem případě vyhovuje směsným popelům ze spalování slámy (Cr  $\bar{x}$  = 26,19 mg/kg). Sander a Andrén (1995)<sup>12</sup> ve své práci uvádí obsah chromu ve směsném popelu ze spalování slámy na úrovni 33,6 mg/kg, což by bylo taktéž pod uvedeným limitem. Poprvé lze z tabulky vyznat potenciální riziko v podobě roštových popelů, které limit Cr překračují průměrně 2krát. Legislativa upravuje maximální povolený obsah chromu v upravených kalech a sedimentech totožně, a sice hodnotou 200 mg Cr/kg (**tabulka 1**), a této podmínce by v našem případě vyhověly veškeré sledované skupiny popelů (průměrné hodnoty).

Jestliže bychom chtěli celou monitorovanou skupinu zhodnotit, můžeme konstatovat, že k použití na zemědělskou půdu jsou ve vztahu k platné legislativě ČR pro pomocné půdní látky zcela vyhovující směsné popele ze spalování slámy, u popelů ze spalování dřevní biomasy by jejich použití nebylo vhodné, neboť obsahy sledovaných rizikových prvků jsou více proměnlivé a v mnoha případech normu překračují (viz také **tabulka 3**). Porovnáním s normami pro použití upravených kalů a sedimentů na



zemědělskou půdu jsme dospěli k závěru, že z výše hodnocených čtyř rizikových prvků by mohl být jediným problémem obsah kadmia v úletovém a směsném popelu ze spalování dřevní štěpky. Zbývající zjištěné průměrné obsahy rizikových prvků v jednotlivých skupinách popelů normám zcela vyhovují.

**Tabulka 3: Procentické zastoupení vyhovujících vzorků popelů platné legislativě ČR pro pomocné půdní látky (vyhláška č. 271/2009 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva)**

Popel	Surovina	Cd	Pb	As	Cr
		%	%	%	%
roštový	dř. štěpka	83	11	28	11
úletový	dř. štěpka	0	0	31	31
směsný	dř. štěpka	25	0	50	50
	sláma	80	80	80	100

Pro vybrané rizikové prvky byly z hodnoceného souboru popelů vybrány a procenticky kvantifikovány vzorky z dané skupiny, které by limity pro použití pomocných půdních látek, upravených kalů či sedimentů splnily a mohly by být tedy případně na půdu aplikovány, ostatní vzorky zmíněnou normu překročily a jejich použití v zemědělství je v tuto chvíli vyloučeno (**tabulka 3, 4 a 6**).

**Tabulka 4: Procentické zastoupení vyhovujících vzorků popelů platné legislativě ČR pro použití upravených kalů a sedimentů na zemědělské půdě**

Popel	Surovina	Cd		Pb		As		Cr	
		K	S	K	S	K	S	K	S
		%	%	%	%	%	%	%	%
roštový	dř. štěpka	100	83	100	100	83	83	89	89
úletový	dř. štěpka	44	0	88	88	69	69	100	100
směsný	dř. štěpka	50	25	100	100	100	100	100	100
	sláma	100	80	100	100	100	100	100	100

K = kal S = sediment

**Tabulka 5: Průměrné celkové obsahy a směrodatné odchytky vybraných rizikových prvků u hodnoceného souboru popelů (mg/kg)**

Popel	Surovina	Cu (mg/kg)		Ni (mg/kg)		Zn (mg/kg)	
		$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s	$\bar{x}$	s
roštový	dř. štěpka	186,73	217,80	64,90	38,96	224,61	286,74
úletový	dř. štěpka	107,41	41,44	34,97	10,39	1040,65	1753,97
směsný	dř. štěpka	975,01	1269,16	26,60	10,49	826,71	859,51
	sláma	32,82	5,68	13,91	4,39	72,64	25,67

$\bar{x}$  = průměr s = směrodatná odchytky

Kromě výše uvedených rizikových prvků byly v popelích ze spalování biomasy hodnoceny též Cu, Ni a Zn (**tabulka 5**), jejichž limitní hodnoty jsou upraveny ve vyhláškách pro použití upravených kalů a nebyly v našem výzkumu sledovány.

Průměrný obsah **mědi** v našich vzorcích by zcela vyhovoval normě pro upravené kaly (500 mg Cu/kg sušiny). Přestože je překročena u směsných popelů ze spalování dřevní štěpky, musíme vzít v úvahu vysokou hodnotu směrodatné odchytky, a je tudíž jasné, že průměrnou hodnotu 975 mg Cu/kg způsobil extrémní vzorek. Limit u sedimentů byl pro měď stanoven na 100 mg Cu/kg sušiny, který by splňovaly pouze popele ze spalování slámy.

Limitní obsah **niklu** v upravených kalech, respektive sedimentech byl upraven hodnotou 100, respektive 80 mg Ni/kg sušiny, což splňují všechny zjištěné průměrné obsahy niklu v námi hodnoceném souboru popelů ze spalování biomasy.

Maximální obsah **zinku** v upravených kalech je omezen velmi mírně (2500 mg Zn/kg sušiny), a proto by veškeré průměrné hodnoty našich vzorků této vyhlášce vyhověly. Ovšem obsah zinku v sedimentech je sledován přísněji (max. 300 mg Zn/kg sušiny) a dle této normy by bylo možné použít na zemědělskou půdu pouze roštové popele ze spalování dřevní štěpky a směsné popele ze spalování slámy.

**Tabulka 6: Procentické zastoupení vyhovujících vzorků popelů platné legislativě ČR pro použití upravených kalů a sedimentů na zemědělské půdě**

Popel	Surovina	Cu		Ni		Zn	
		K	S	K	S	K	S
		%	%	%	%	%	%
roštový	dř. štěpka	89	33	83	83	100	83
úletový	dř. štěpka	100	56	100	100	88	25
směsný	dř. štěpka	75	75	100	100	100	75
	sláma	100	100	100	100	100	100

### Ztráta žiháním v popelích ze spalování biomasy

Ztráta žiháním popelů (ZŽ) je dána především zbytkovým obsahem spalitelných látek, nebo-li nedopalem původního materiálu. Velikost tohoto podílu organických látek je ovlivněna především technologií spalování, typem kotlů, nepřipraveností nebo nedokonalou pozorností obsluhy apod. Výskyt vyšší ztráty žiháním (nad 7 hm. %) může být způsoben i neregulovaným nebo příliš vysokým tahem spalin komínem, kdy do odlučovače popílku odchází i podstatná část spalovaných pilin nebo slámy. Takový způsob spalování je mimoto i velmi neekonomický a má negativní vliv na provoz zařízení (zanášení kotle, vyšší spotřeba paliva, atp.).

Částečně zuhelnatělé nebo nedokonale spálené materiály mohou obsahovat karcinogenní polycyklické aromatické uhlovodíky, které představují závažná rizika pro živé organismy.

**Tabulka 7: Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky ztrát žiháním (ZŽ) v popelích ze spalování biomasy (%)**

Popel	Surovina	ZŽ (%)	
		$\bar{x}$	s
roštový	dř. štěpka	3,24	2,74
úletový	dř. štěpka	12,04	9,02
směsný	dř. štěpka	12,74	5,01
	sláma	4,68	2,48

$\bar{x}$  = průměr      s = směrodatná odchylka

Podíváme-li se na naše výsledky ztrát žiháním (**tabulka 7**) ve vztahu k limitní hodnotě uváděné v legislativních opatřeních vybraných států Evropy pro použití popelů ze spalování biomasy na zemědělské či lesní půdě (5 %), zjistíme, že tomuto nařízení by v našem případě vyhovovala většina roštových popelů z dřevní štěpky (s výjimkou 4 provozoven) a směsných popelů ze slámy (s výjimkou 2 provozoven). U úletových a směsných popelů ze spalování štěpky je situace zcela opačná, neboť v prvním případě by požadavek na maximální ztrátu žiháním splnilo pouze 6 vzorků, v druhém případě žádný. Při překročení zmíněné hranice 5 % jsou například v Rakousku nebo Dánsku vyžadována stanovení obsahů polycyklických aromatických uhlovodíků.

## Obsahy polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) v popelích ze spalování biomasy

K nejrizikovějším vlastnostem PAU patří jejich karcinogenita. Nejznámější z karcinogenních PAU je benzo(a)pyren, u kterého byl objasněn i mechanismus, kterým přímo poškozují genetickou informaci buněk. Benzo(a)pyren je spolu s ostatními PAU přítomen v kouři ze spalování uhlí, dřeva, ve výfukových plynech a v cigaretovém kouři. PAU jsou zde přítomny ve formě velmi jemných částic, které pronikají při vdechnutí až do plicních sklípků, kde se zachycují. Přítomnost PAU je hlavní příčinou vzniku rakoviny plic, a pokud jsou tyto látky přijaté s potravou, působí rakovinu zažívacího traktu, v případě kožního kontaktu rakovinu kůže, dále mohou způsobovat poruchy reprodukce, mutace, atp.

**Tabulka 8: Průměrné obsahy jednotlivých PAU(μg/kg) v popelích ze spalování biomasy**

PAU (μg/kg)	roštový	úletový	směsný	
	dř.štěpka	dř.štěpka	dř.štěpka	sláma
naftalen	25,4	300,5	121,9	62,2
acetafnylen	2,2	87,4	7,1	23,4
acetaften	0,6	4,4	0,4	1,3
fluoren	0,8	5,1	0,2	2,4
fenantren	2,1	36,3	4,8	28,5
antracen	0,5	18,3	0,2	3,0
fluoranten	1,2	19,0	2,7	19,5
pyren	1,0	15,2	3,9	20,4
chrysen	0,3	2,2	0,4	1,3
benz-a-antracen	0,4	3,7	0,3	1,3
benzo-b-fluoranten	0,2	2,0	0,2	1,1
benzo-k-fluoranten	0,2	1,9	0,2	1,3
benzo-a-pyren	0,2	2,0	0,2	3,3
indeno(1,2,3-c,d)pyren	0,3	2,5	0,3	0,9
dibenz(a,h)antracen	0,2	0,2	0,2	0,2
benzo(g,h,i)perylene	0,3	2,4	0,5	1,5
<b>Σ16 PAU (mg/kg)</b>	<b>0,04 ± 0,05</b>	<b>3,84 ± 1,12</b>	<b>0,13 ± 0,09</b>	<b>0,17 ± 0,23</b>

Nejvíce zastoupeným polyaromatickým uhlovodíkem v popelích ze spalování biomasy je jednoznačně naftalen (**tabulka 8**). Nejvyšší obsahy naftalenu byly detekovány v úletovém popelu ze spalování dřevní štěpky (300,5 μg/kg), který je oproti ostatním skupinám bohatší i na ostatní PAU – acetafnylen, fenantren, antracen.

Průměrné hodnoty Σ16 PAU nalezené ve vzorcích popelů jsou v porovnání například s dánskými předpisy (max. Σ PAU 3 mg/kg) ve většině případů výrazně pod stanovenými limity a vyhovují ve většině případů i našim limitům pro sedimenty (Σ 13 PAU 6 mg/kg). Výjimku představovaly pouze úletové popele 2 – 3 provozoven, které by limitům nevyhověly a zvyšují průměrnou hodnotu PAU u celého hodnoceného souboru.

## Závěr

Uskutečněné analýzy ukázaly, že obsahy rizikových prvků se významně liší dle suroviny i druhu popela. Porovnáním všech sledovaných skupin popelů jsme dospěli k závěru, že nejvyšší průměrné obsahy rizikových látek (rizikové prvky i PAU) byly stanoveny převážně v úletovém popelu ze spalování dřevní štěpky. Z hlediska rizikových prvků vychází z celé skupiny popelů jednoznačně nejlépe směsné popele ze spalování slámy, které by zpravidla vyhověly i velmi přísné národní legislativě. Popele po spalování dřevní štěpky obsahují, i z důvodu nižšího množství popelovin v této surovině, více rizikových prvků, zejména obsahy Pb a Cr, ale i As byly při porovnání s limity pro pomocné půdní látky překročeny

u většiny vzorků. Tyto limity nejsou ale primárně určeny pro popele ze spalování biomasy, neboť norma definující parametry popelů vhodných k aplikaci na zemědělskou půdu v České republice chybí.

Při porovnání obsahu rizikových prvků v popelích s limity pro přímou aplikaci čistírenských kalů či sedimentů by naopak většina roštových popelů ze spalování biomasy mohla být přímo aplikována na zemědělskou půdu. Vysoké směrodatné odchylky naznačují, že hodnocené provozovny vykazovaly velmi variabilní hodnoty rizikových prvků zejména v úletových popelích, což poukazuje na rozdíly v účinnosti spalovacích technologií.

Podobně tomu bylo i při hodnocení obsahu PAU, jejichž obsah významně vzrostl opět jen u několika vzorků úletových popelů a tím se zvýšila průměrná hodnota celé skupiny, u ostatních skupin byly obsahy velmi nízké a splňovaly by české limity pro aplikaci sedimentů, i zahraniční normy pro použití popelů na půdu. S ohledem na získané výsledky by měla být upravena naše legislativa tak, aby mohly být za určitých podmínek tyto materiály přímo aplikovány na zemědělskou půdu. Možným řešením by bylo přijetí speciálního legislativního předpisu se specifickými podmínkami pro využití popelů, podobně jako v evropských zákonech.

V případě, že by se podařil náš záměr uplatnit popele ze spalování biomasy jako hnojivo, spalovny by ušetřily významnou část svých provozních nákladů, které jsou nyní vynakládány na skládkování tohoto materiálu. Dalším, neméně důležitým, přínosem by byl návrat odebraných živin zpět do půdy, čímž by se uzavřel koloběh živin a omezilo by se používání minerálních hnojiv. Pro bezproblémovou aplikaci je nutné následně dořešit i úpravu popela do tvarů granulí, peletek či jiných neprašných forem.

## Poděkování

Ke zpracování bylo použito výsledků výzkumných aktivit realizovaných v rámci řešení výzkumného projektu NAZV č. QI102A207 „Využití popela ze spalování biomasy jako snadno aplikovatelného šetrného hnojiva, komplexní řešení přínosů a rizik“.

## Literatura

1. McKendry, P.: *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*. Bioresource Technol, 83, 1 (2002).
2. Malaták, J., Jevič, P., Vaculík, P.: *Účinné využití tuhých biopaliv v malých spalovacích zařízeních s ohledem na snižování emisí znečišťujících látek*. Powerprint, Praha 2010.
3. Werkelin, J., Skrifvars, B.J., Zevenhoven, M., Holmbom, B., Hupa, M.: *Chemical forms of ash-forming elements in woody biomass fuels*. Fuel, 89, 2 (2010).
4. Rosillo-Calle, F., Hemstock, S., de Groot, P., Woods, J.: *The biomass assessment handbook: Bioenergy for sustainable environment*. Earthscan, London 2006.
5. Lima, A. T., Ottosen L. M., Pedersen A. J., Ribeiro A. B.: *Characterization of flyash from bio and municipal waste*. Biomass and Bioenergy, 32, 3 (2008).
6. Biedermann, F., Obernberger, I.: *Ash-related problems during biomass combustion and possibilities for a sustainable ash utilisation* [online] 2005 [cit. 22-11-2011]. Dostupné z <http://www.bios-bioenergy.at/uploads/media/Paper-Biedermann-AshRelated-2005-10-11.pdf>.
7. Šimková, L., Kadlec, J.: *Charakteristika popela ze spalování dřeva*. Odpady, 17, 5 (2007).
8. Khan, A. A., de Jong, W., Jansens, W., Spliethoff, H.: *Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies*. Fuel Process Technol, 90, 1 (2009).
9. Haraldsen, T.K., Pedersen, P. A., Gronlund, A.: *Chapter 3: Mixtures of bottom wood ash and meat and bone meal as NPK fertilizer*. In Recycling of biomass ashes, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2011.
10. Berra, M., De Casa, G., Dell'Orso, M., Galeotti, L., Mangialardi, T., Paolini, A. E., Piga, L.: *Chapter 10: Reuse of woody biomass flyash in cement-based materials: leaching tests*. In Recycling of biomass ashes, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2011.
11. Perucci, P., Monaci, E., Onofri, A., Vischetti, C., Casucci, C.: *Changes in physico-chemical and biochemical parameters of soil following addition of wood ash: a field experiment*. Eur. J. Agron., 28, 3 (2008).
12. Sander, M. L., Andrén, O.: *Ash from cereal and rape straw used for heat production: limit effect and content of plant nutrients and heavy metals*. Water Air Soil Poll., 93, 1 – 4 (1997).

## The monitoring of ash quality from biomass combustion

### (Part 2 –risk elements, PAH´s)

**Pavla OCHECOVÁ<sup>a</sup>, Pavel TLUSTOŠ<sup>a</sup>, Jiřina SZÁKOVÁ<sup>a</sup>, Ivana PERNÁ<sup>b</sup>, Tomáš HANZLÍČEK<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 21, Prague 6 – Suchbátka  
e-mail: [ochecova@af.czu.cz](mailto:ochecova@af.czu.cz)

<sup>b</sup>Institute of Rock Structure and Mechanics of the ASCR, v. v. i., V Holešovičkách 41, 182 09, Prague 8

### Summary

Ash generated in biomass incinerators, contains significant amounts of nutrients that would be appropriate to recycle into the soil. If the combustion process is not optimally controlled all time then the feedstock may not be perfectly burned. Therefore ash may contain polycyclic aromatic compounds, which was confirmed by our analysis. Another limiting factor for the entry of these materials into the soil may also be, in some cases higher, contents of risk elements. Overview of current Czech and international legislation in the field of fertilizers or directly biomass ash, indicates that our legislative regulations are in terms of maximum permissible content of risk elements in fertilizing materials, compared to foreign countries, very strict and there is a space for creating new standards, the special one, just for ash from the combustion of biomass.

**Keywords:** ash, biomass, trace elements, loss on ignition, polycyclic aromatic hydrocarbons

# Polyphenols from grape pomace and their UV radiation testing in carboxymethyl cellulose films.

**Hana KRÍŽOVÁ, Jakub WIENER**

Department of Textile Engineering, Faculty of Textile, Technical University of Liberec, Studentská 2, 461 17 Liberec

e-mail: [hana.krizova@tul.cz](mailto:hana.krizova@tul.cz) , [jakub.wiener@tul.cz](mailto:jakub.wiener@tul.cz)

## Summary

The aim of this work was to test the polyphenols on carboxymethyl cellulose, which served as their carrier. The aqueous extract of blue marc vine variety Fratava was used as a source of polyphenols. These substances (in particular anthocyanins and tannins) have significant biochemical effects, including antioxidant ones able to destroy free radicals. There were examined changes occurring in this complex of polyphenols after exposure to UV radiation. Polyphenols content was measured before and after exposure to UV radiation and simultaneously determined changes in their antioxidant effect. It was found out that despite the very low light stability of coloured anthocyanins, the high content of total polyphenols was maintained even after 24 hour exposure to UV radiation and especially there was no significant change in their ability to quench free radicals.

**Key words:** marc, polyphenols, carboxymethyl cellulose, UV radiation, antioxidant, free radical

## 1. Introduction

Grape vine is one of the world's most important crops. The wine production, however, entails a large amount of waste material (skins, seeds, stems etc.) which are after fermentation and maceration still very rich in content of polyphenols, especially in dyes (concerns anthocyanins at blue grape) and condensed tannins. In smaller amounts are included other phenolic compounds such as resveratrol and quercetin. All these substances have significant biogenic effects, especially as antioxidants and substances able to quench free radicals. Moreover, some as quercetin have also proven antimicrobial effects.<sup>1</sup>

Czech Republic, with its annual production of about 800 000 hectoliters of wine<sup>2</sup> is considered only as a marginal producer, nevertheless the vine waste also makes a significant amount of tens of thousands of tons per year. In the world the pomace is used in the distillation of ethanol distilleries, or for animal feed, from the seeds is pressed oil and the rest can be re-fed, and what can not be processed otherwise ends up as biomass for biogas production and fertilizer.<sup>3</sup> In our country is basically used only the last possibility when the pomace ends plowed back in the vineyards. This may seem like a convenient recycling process but some studies suggest that composting can cause more likely a problem in the long term. Natural environment is thus contaminated by a high concentration of tannins and other polyphenolic components that operate phytotoxicly and may also adversely affect the water quality.<sup>4</sup> Phenolics acidify the soil and through their antimicrobial effects prevent microbial decomposition of organic matter and formation of humus which rather supports the growth of fungi and molds. This leads subsequently to a shift in the nitrogen cycle and slows the recycling of organic matter.

Substances contained in the pomace may find other uses such as dyeing or food (coloured anthocyanins), cosmetics and pharmaceuticals (antioxidants and anti-inflammatory drugs) and as feedstock in other industries (e.g. condensed tannins for the manufacture of resins, binders and chipboards), what remains is further used as woody residue in the form of fuel (briquettes and pellets). The main reason to pay attention and attempt recovery of such waste is environment protection and economic benefit because it is a cheap source of phenolic compounds.

## 1.1. Polyphenols in grapes

Anthocyanins, tannins and other polyphenols in grape vine are created by similar metabolic pathways and therefore their chemical structure are actually a low-or high-variously substituted variations of basic building block which is the flavan-3-ol (**Figure 1**) and this arrangement groups them to flavonoids. The representative of the most abundant anthocyanins in blue vine is bound to glucose malvidin aglycone and in a mixture of grape tannins dominates the procyanidin in the seeds.<sup>5</sup>

Anthocyanins in plants fulfill in addition to the role of coloured species diversity in allogeneic struggle for survival also the role of individual cell protection against UV rays and occur mainly in the surface of leaves, flowers or fruits. Tannins have bitter and astringent taste and the process of inactivation of digestive enzymes makes them for some animals indigestible, so protecting the plant rather against pests and herbivores. Moreover, they are part of a complex arrangement of ovary that protect against germs in the seeds and also against long term oxidative stress and desiccation.<sup>6</sup>

## 1.2. Carboxymethyl cellulose (CMC)

Carboxymethyl cellulose is a cellulose derivative often used as the sodium salt (**Figure 2**). CMC is widely used in many industries, especially as a thickener (viscosity change), stabilizer and emulsifier. It is water-soluble, non-toxic, hypoallergenic and shows high swelling. In addition to food products CMC is also included in cosmetics, eye drops, lubricants, tablets, coatings etc. CMC is also used as a carrier for active substances and drugs for surface application. CMC is part of dressings for treating particular kinds of wound, which include a mixture of hydrogels and different substances for the stimulation of wound healing. These substances include enzymatic agents, activated carbon, silver ions or antibiotics.<sup>7</sup>

## 1.3. Interaction of polyphenols and carboxymethyl cellulose

The interactions of polyphenols and CMC are currently under study such as the actual research of biogenic activity of polyphenols.

It is for example shown for that CMC has from all food industry tested polysaccharides the highest ability to mask the bitter taste of polyphenols and tannins in beverages enriched with antioxidants so that it reduces their astringent effect on the salivary glands.<sup>8,9</sup> CMC is used to stabilize wine by preventing the formation of sediment in bottled wines.<sup>10</sup> CMC can also be used as a protective layer for encapsulation of polyphenols for oral use as CMC housing protects these substances against the effects of digestive enzymes and in addition these substances are safely transported to the place of their maximum resorption in the colon. Only here is the CMC pouch disrupted by the activities of the cellulase enzymes present in intestinal bacteria. Connection of CMC as the inert carrier with some polyphenolic compounds in the treatment of wounds is another possible application. While CMC absorbs exudates or other liquid and provides the wound's overlay, PF performs a variety of biological functions. In addition to antioxidant activity PF may act as agents promoting rapid contraction and wound closure, such as stimulants of the endothelial growth factor production, thereby promoting angiogenesis, as well as substances stimulating formation of connective tissue and proliferation of keratinocytes.<sup>11</sup>

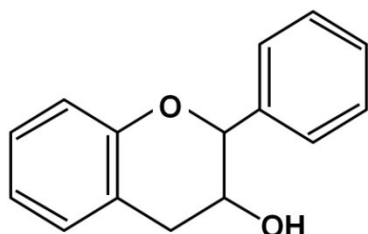


Figure 1: Flavan-3-ol

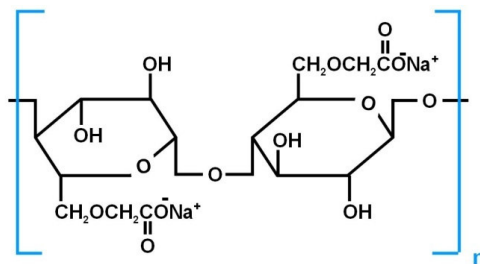


Figure 2: Carboxymethyl cellulose

## 2. Experimental part

Polyphenolic components in grapes have similar chemical basis and all show antioxidant properties. Their function and the molecular weight are different and we can assume different behavior of components with low molecular weight (eg anthocyanins or resveratrol) and macromolecular components (eg tannins). Therefore, the reaction of these compounds on UV load was tested separately extract: from blue grape skins rich in content of low molecular weight coloured anthocyanins (ACY), and grape seed extract rich mainly in content of high condensed tannins (TAN). These aqueous extracts were sorbed on carboxymethyl cellulose film prepared from powder of CMC sodium salt (**Figure 3**), exposed to UV radiation and subsequently desorbed again. Subsequently were measured their residual antioxidant properties and the results were compared with the dye on the material that has not been exposed to UV radiation.

### 2.1. Materials and chemicals

Pomace of blue vine varieties Fratava (Lobkowicz castle winery Roudnice nad Labem, Ltd.)  
Sodium carboxymethyl cellulose,  $M = 250,000 \text{ g mol}^{-1}$ , medium viscosity (Fluka)  
Folin-Ciocalteu reagent (Penta Chrudim)  
Stable radical 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) (Sigma-Aldrich)  
Ethanol 96 % for spectrometry (Lachema)  
Anhydrous sodium carbonate (Lachema)  
Gallic acid (Sigma-Aldrich)

### 2.2. Extraction of polyphenols and their sorption on carboxymethyl cellulose

From 2 g of dried skins and 1 g of crushed seeds separated from grape marc were polyphenols (PF) extracted separately in 100 ml distilled water at 95 °C for 30 (skins) and 60 (seeds) minutes in sealed cartridges of Ahiba Nuance dyeing apparatus (Datacolor). The resulting extracts were after cooling filtered and mixed with 3 g of powder of sodium salt of CMC to form gels which were homogenized and after pouring on a hydrophobic silicon surface dried into a solid water soluble film of thickness of 70 microns. By this way was formed a film of carboxymethyl cellulose with high sorbed content of anthocyanins (CMC/ACY) and another of carboxymethyl cellulose with a high content of condensed tannins (CMC/TAN).

### 2.3. UV exposure

Each CMC/PF film was divided into 4 parts which were exposed to UV radiation for 0, 6, 12 and 24 hours. As a source of UV radiation was used high-pressure lamps Ultramed 400 W (OSRAM) with high intensity of UVA component and smaller amount of UVB component. (**Figure 8**)

### 2.4. Desorption of polyphenols from carboxymethyl cellulose

0.5 g of differently exposed film samples were dissolved in 80 ml distilled water for 2 hours and measured polyphenols and anthocyanins content and their antioxidant activity.

### 2.5. Determination of total phenolic compounds

The content of all polyphenols was measured spectrophotometrically using the Folin-Ciocalteu reagent (FC). This reaction is based on colorimetric reaction of phenols with redox reagent complex which occurs in an alkaline environment by creating a blue molybdenum oxide. To 1 ml of FC reagent (diluted 1:9 with water) was added 0.5 ml of aqueous extract of polyphenols and 1 ml of anhydrous  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (concentration 75 g/l). The samples were incubated for 60 minutes. The control sample (blank



test) contained distilled water instead of 0.5 ml of the extract. The absorbance was measured on a UV/VIS spectrophotometer (Helios) of absorption maximum at 765 nm. These analyses were performed in triplicate and calculate the average value of absorbance. Total polyphenol content was expressed using standard of gallic acid.<sup>12,13</sup> (**Figure 5**).

## 2.6. Determination of antioxidant activity

The antioxidant activity of polyphenols can be expressed as an ability to quench the stable radical DPPH. By dissolving of 8 mg in 150 ml of DPPH ethanol was created a solution with an absorbance of 1.3 and with an absorption maximum at a wavelength of 515 nm. After addition of a small amount (0.2 ml ACY and 0.5 ml TAN) of polyphenols into the cuvette with 2 ml of DPPH and after mixing occurs differently rapid decline of the absorbance of this solution – which is a manifestation of destabilization and "quenching" DPPH radical polyphenols. This antiradical/antioxidant ability of polyphenols was recorded on line by subtracting of the absorbance at 515 nm per minute.<sup>12</sup>

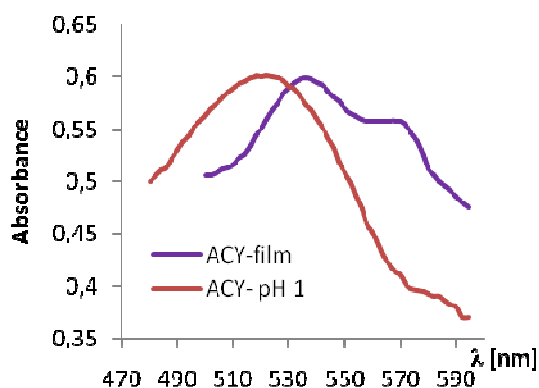
## 2.7. Changes determination in the content of anthocyanins

The characteristic reaction of anthocyanins is their distinctive colour visualization in a strongly acidic pH where is located a conjugated system linking all circles of flavan skeleton. It is associated with a hypsochromic shift and an emergence of bright pink flavylium cation. To 5 ml of extract from the skins was added 5 ml of KCl/HCl buffer at pH 1 and after 60 minutes the absorbance was measured at 510 nm of the absorption maximum.<sup>13</sup>

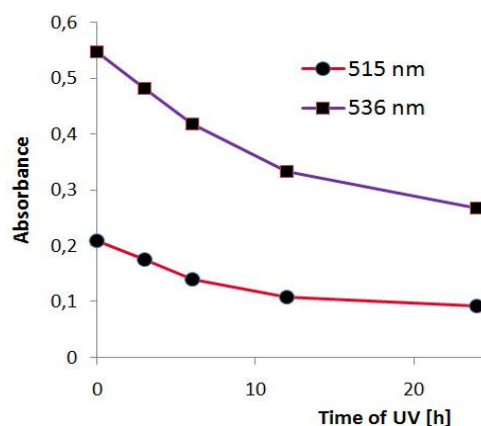
# 3. Results and discussion

## 3.1. Determination of the content of anthocyanins

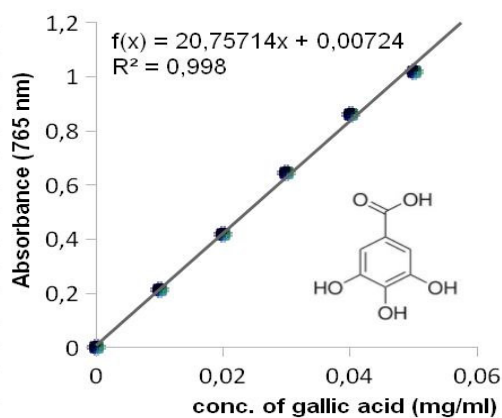
The irradiated films CMC/ACY were measured spectrophotometrically at 536 nm maximum and after the dissolution subsequently measured also after the reaction with KCl/HCl buffer (pH 1) in the absorption maximum 515 nm (**Figure 3**). In both cases, there is seen an apparent gradual decrease of anthocyanins with the increasing of UV exposure time, approximately 40 – 50 % of the original amount. (**Figure 4**)



**Figure 3:** Part of absorption spectra of anthocyanins in the CMC/ACY film (max. 536 nm) and in solution after conversion to the flavylium salt (max. 515 nm)



**Figure 4:** Decrease of anthocyanins content during exposure to UV radiation in the CMC/ACY film and after conversion to the flavylium salt



**Figure 5: Standard straight line for quantitative determination of the polyphenolic compounds expressed in gallic acid**

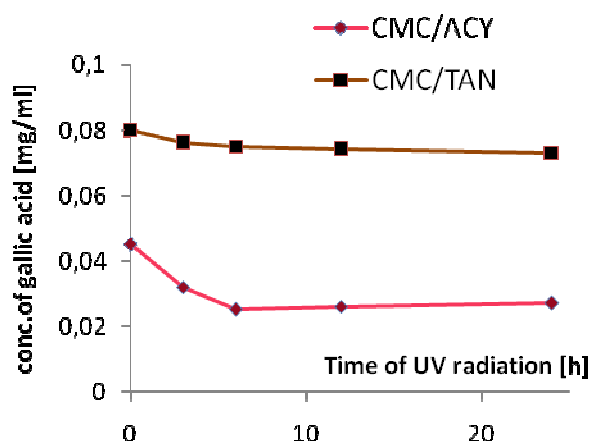
### 3.2. Determination of total polyphenol content

In order to create a spectrophotometric calibration concentration series there was used as a standard polyphenol gallic acid whose concentration range from 0.01 to 0.05 mg/ml (after the reaction with Folin-Ciocalteu reagent) have served to create a regression straight line and dependence equation of the absorbance on the concentration. (**Figure 5**)

Figure 6 shows the changes in the total content of polyphenols in CMC/ACY and CMC/TAN during exposure to UV radiation. For films with a high content of anthocyanins occurred after 24hour of UV exposure a decrease in the total amount of polyphenols by 40 %, which corresponds to 51 (or 56) % of colour loss and decrease of the content of photosensitive anthocyanins (**Figure 6**). Regarding films with a high content of tannins and polyphenols the total amount decreased only by 10 %.

### 3.3. Determination of ability to quench DPPH radical

2 ml of ethanol solution of DPPH were dosed into the cuvette of spectrophotometer, the initial absorbance was always 1.3 in absorption maximum (515 nm). Due to the different content of polyphenols in the extracts (anthocyanins solution was prepared by extracting 2 g of dried skins in 100 ml of water and the polyphenol content corresponded to approximately 0.3 grams of gallic acid/liter, tannin solution was prepared by extraction of 1g of seeds in 100 ml of water, corresponding to a concentration of approximately 0.5 grams of gallic acid/liter), and also due to the different power of polyphenols during the disposal of free radicals there was added to a solution of DPPH all the time either 100 µl of the sample (TAN) or 500 µl of the sample (ACY) in order the reaction not to be taking place too quickly and to be recorded the gradual decrease of radicals within 5 minutes. As can be seen from the graph in **Figure 7**, the ability of polyphenols to quench DPPH radical with increasing time of exposure to UV radiation decreased but the difference between the non-irradiated film and the one after 24 hours of UV exposure is not too great at CMC/TAN either at CMC/ACY, although in the second case, amount of anthocyanins decreased to half of original quantity. This can explain the content of other polyphenols (tannins are also present in skins, however, their composition in seeds varies somewhat, here prevails prodelfinidin and epigallocatechin – both are not present in seeds) which are not to UV radiation as sensitive as anthocyanins and due to their high antioxidant power remains their ability to destroy free radicals sufficiently high even after 24 hours of exposure to UV radiation. On the other side, in a film CMC/TAN which is rich in tannin content, a 7% decrease in the ability to quench DPPH radical is in good agreement with a 9% decrease in the content of total polyphenols, especially tannins. Overview of the changes that occurred after 24 hours of UV radiation is shown in **Table 1**.



**Figure 6: Decrease of total polyphenol content in both films depending on the time of UV radiation**

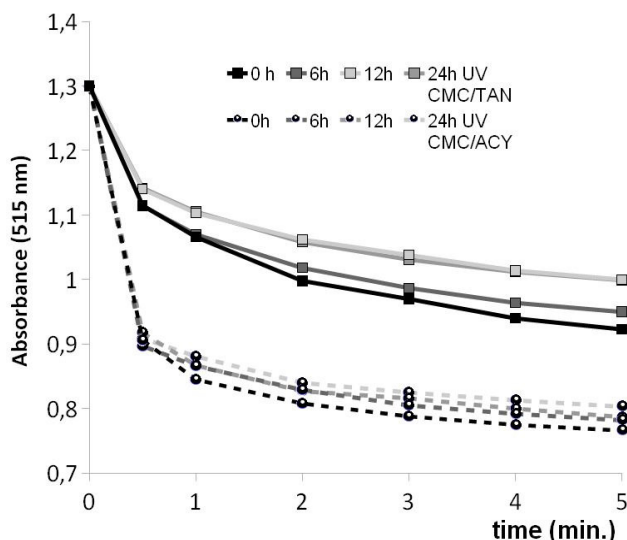


Figure 7: Quenching of DPPH radical by polyphenols from both films before and after UV irradiation

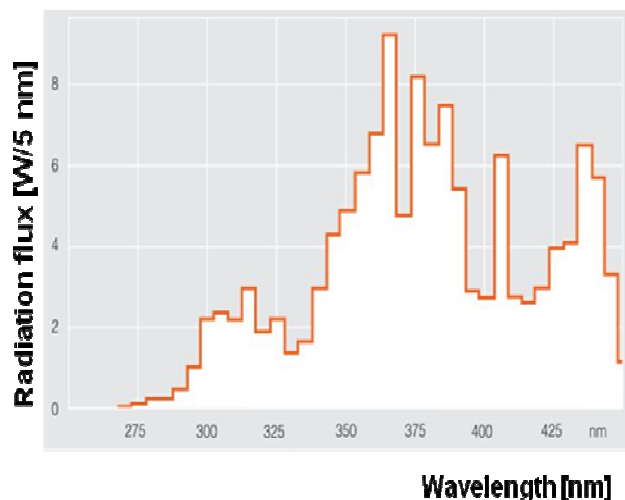


Figure 8: Spectrum of source of UV radiation (Ultramed 400 W FDA)<sup>14</sup>

Table 1: Changes in polyphenols adsorbed in CMC films after 24 h of UV irradiation

Carrier/ extract	Change of total polyphenols content [%]	Change of anthocyanins content (film) [%]	Change of anthocyanins content (solution) [%]	Change of antiradical activity [%]
CMC/ACY	- 40	- 51	- 56	- 3
CMC/TAN	- 8,75	not measured	not measured	- 7

Note: “ – “ means a decrease of .....%

## 4. Conclusion

Marc of vines is waste material, rich in polyphenolic substances with significant biological potential that remains unexploited in our country. The antioxidant power of polyphenols from grape marc, which was demonstrated by the ability to quench the stable free radical DPPH is considerable especially in extracts from seeds being rich in condensed tannins (proanthocyanidins). They retain this ability only slightly reduced despite a 24-hour load of UV radiation and despite the disintegration of almost half the amount of light sensitive coloured anthocyanins in the film with extracts from blue grape skins. CMC served as a carrier of extracts and this connection seems to be very favorable because CMC and polyphenols don't react together and it seems that CMC also provides their partial protection against some physical and chemical effects until polyphenols are released. It is good to realize that there is a cheap and quite unjustly untapped source of compounds with a wide range of not only biogenic effects and the considerable potential of which is the ability to destroy free radicals just one of the properties making polyphenols studied so intensively. The issue will continue to be studied, but the key problem of putting into practice will be the preparation of these plant extracts in a standardized quality and their competitive costs.

## Symbols

PF ....	polyphenols	CMC ...	carboxymethyl cellulose
ACY ...	extract rich in anthocyanins	TAN ...	extract rich in tannins
FC ...	Folin-Ciocalteu reagent	DPPH ...	2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl

## Acknowledgement

The paper has been elaborated with support of the grant project SGS 48008 (provided by Faculty of Textile of Technical University of Liberec).

## References

1. Zhi-Cai Xing et al.: In vitro assessment of antibacterial activity and cytocompatibility of quercetin-containing PLGA nanofibrous scaffolds for tissue engineering. *Journal of Nanomaterials* (2012), p. 1 – 7.
2. [www.vinopark.cz/magazin/clanek/mze:tuzemska-produkce-vina-loni-vzrostla-na-rekordnich-820000-hl--/](http://www.vinopark.cz/magazin/clanek/mze:tuzemska-produkce-vina-loni-vzrostla-na-rekordnich-820000-hl--/), downloaded 10. 3. 2013.
3. Magnier, L.: Utilisation des sous-produits de la vigne dans l'alimentation animale. *Options Méditerranéennes-Série Séminaires No.16* (1991), p.89 – 99.
4. Morthup, R.R. et al.: Polyphenols as regulators of plant-litter-soil interactions in northern California's pygmy forest: a positive feedback? *Biogeochem* 42/1-2 (1998), p. 189 – 220.
5. Cheynier, V. et al.: The Structures of Tannins in Grapes and Wines and Their Interactions with Proteins. *Wine: ACS Symposium Series*, 661/8 (2007), Washington DC, p. 81 – 93.
6. Schofield, P. et al.: Analysis of condensed tannins: a review. *Animal Feed Science and Technology* 91 (2001), p. 21 – 40.
7. Skórkowska-Telichowska, K. et al.: The local treatment and available dressings designed for chronic wounds. *Journal of the American Academy of Dermatology* (2011), In press.
8. Troszyńska, A. et al.: The effect of polysaccharides on the astringency induced by phenolic compounds. *Food Quality and Preference* 21 (2010), p. 463 – 469.
9. Smith A., K., June, H., Noble, A.C.: Effects of viscosity on the bitterness and astringency of grape seed tannin. *Food Quality and Preference* 7 (1996), p. 161 – 166.
10. Bosso, A. et al.: Carboxymethylcellulose for the tartaric stabilization of white wines, in comparison with other oenological additives. *Vitis* 49/2 (2010), p. 95 – 99.
11. Khanna, S. et al.: Dermal wound healing properties of redox-active grape seed proanthocyanidins. *Free Radical Biology & Medicine*, 28/8 (2002), p. 1089 – 1096.
12. Wootton-Beard, P.C et al.: Stability of the total antioxidant capacity and total polyphenol content of 23 commercially available vegetable juices before and after in vitro digestion measured by FRAP, DPPH, ABTS and Folin-Ciocalteu methods. *Food Research International*, 44/1 (2011), p. 217 – 224.
13. Wrolstad, R.E. et al.: *Handbook of Food Analytical Chemistry: Pigments, Colorants, Flavors, Texture, and Bioactive Food Components*. Wiley-Interscience, 2005, p.19 – 24 and 461 – 470.
14. [www.philinea.cz/pdf/osram/specialni\\_zarice/vysokotlake-uv-zarice-ultramed.pdf](http://www.philinea.cz/pdf/osram/specialni_zarice/vysokotlake-uv-zarice-ultramed.pdf), downloaded 7.5.2013.

## Polyfenoly z hroznových výlisků a jejich testování UV zářením v karboxymethylcelulóзовých filmech

Hana KŘÍŽOVÁ, Jakub WIENER

Katedra materiálového inženýrství, Fakulta textilní, Technická univerzita v Liberci

e-mail: [hana.krizova@tul.cz](mailto:hana.krizova@tul.cz), [jakub.wiener@tul.cz](mailto:jakub.wiener@tul.cz)

### Souhrn

Cílem této práce bylo otestovat polyfenoly ve spojení s karboxymethylcelulózou, která posloužila jako jejich nosič. Jako zdroj polyfenolů byl použit vodný extrakt z výlisků modré révy odrůdy Fratava. Tyto polyfenolické látky (zejména antokyany a taniny) mají významné biochemické účinky, včetně antioxidantních, díky kterým jsou schopny likvidovat volné radikály. Byly zkoumány změny, ke kterým došlo v tomto komplexu polyfenolů po expozici UV zářením. Před a po vystavení UV záření byl měřen obsah polyfenolů a zároveň byly proměřeny změny v jejich antioxidantním účinku. Bylo zjištěno, že i přes nízkou světlostalost barevných antokyanů zůstal zachován vysoký obsah celkových polyfenolů i po 24 hodinách expozice UV záření a především že nedošlo k žádné významné změně v jejich schopnosti zhaset volný radikál DPPH.

**Klíčová slova:** karboxymethylcelulóza, polyfenoly, výlisky, UV záření, antioxidant, volný radikál

# Zpracování síry z odsíření odpadních plynů ze zplynění uhlí na agrochemické přípravky

**Petr BURYAN**

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,  
e-mail: [buryanp@vscht.cz](mailto:buryanp@vscht.cz)

## Souhrn

Prostřednictvím laboratorní studie a četných skleníkových pokusů zaměřených na využití odpadní síry z odsíření odpadních plynů ze zplynění hnědého uhlí bylo prokázáno, že fungicidní agrochemický přípravek s kontaktním povrchovým účinkem vyráběný z této síry není fyto toxický. Posun distribuce částic síry v inovovaném prostředí proti současnému je výhodnější. Obsahy příměsí v nově připraveném prostředí jsou přijatelné pro zemědělskou praxi.

**Klíčová slova:** Sulikol, odpadní síra, agrochemikálie, padlí

## 1. Úvod

Síra je jedním z nejstarších a nejpoužívanějších prvků, které se používají v zemědělství k ochraně rostlin. Zkušenosti s jejím využitím byly v minulosti založeny spíše na empirických faktorech. V současnosti jsou přípravky na bázi síry stále častěji účelově sestavovány do různých kompozit. Většinou se jedná o cíleně kombinovanou kompozici síry a organického fungicidu nebo častěji o kombinaci jednotlivých přípravků na bázi síry a organického fungicidu za použití postupu „tank mix“. Tento postup umožňuje společnou aplikaci dvou nebo i více jednotlivých přípravků ve směsi o předepsaném složení připravené přímo v nádrži postřikovače.

Při aplikaci s využitím „tank mix“ lze původní fungicidní účinnost aplikační směsi rozšířit vhodnou volbou přídatného přípravku např. s účinností insekticidní.

Tímto způsobem umožňuje komplexně řešená ochrana rostlin

- zvýšit účinnost postřiků proti škůdcům,
- působit současně proti několika typům různých škůdců,
- snížit dávky agrochemikálií a tím vytvářet z ekologického hlediska příznivé předpoklady pro jejich použití.

Síra z hlediska ochrany rostlin je fungicid s kontaktním povrchovým účinkem. Aplikuje se ve formě postřiku nebo popraše, kdy se uplatňují zejména tyto její vlastnosti:

- malá toxicita vůči živočichům,
- v plísňích a houbách se transformuje na sulfan, jenž působí jako akceptor vodíku [1] a tím rušivě zasahuje do životně důležitých funkcí těchto organismů,
- při aplikacích na list vytváří na jeho povrchu přilnavou úsadu, která je odolná proti vlivu počasí.

Kromě fungicidního účinku vykazuje síra i efekt pesticidní a nutriční. Není pro dospělý hmyz toxická, ale působí toxicky vůči vajíčkům a larvám. Tímto způsobem snižuje populaci svého hmyzu a roztočů na nízkou úroveň a umožňuje udržet plísňové a houbové onemocnění v přijatelných mezích.

Organický fungicid, aplikovaný společně se sírou, proniká do rostliny, zasahuje rušivě do biosyntézy parazitů a tak potlačuje patologické onemocnění kultury [1,2].

Pro uvedené vlastnosti mají přípravky na bázi síry stále svoje nezastupitelné místo i v současné ochraně rostlin. Jejich praktickým „klasickým“ představitelem je fungicidní a akaricidní přípravek Sulikol K, který obsahuje síru ve formě dispergovatelného smáčivého prášku [3,4].

Je určen k ochraně:

- okrasných rostlin, jabloní, broskví, okurek, rostlin, chmele, žita, pšenice, vinné révy, mrkve, petržele, tykvovité zeleniny a cukrovky proti padlí,
- listnáčů proti padlí,
- jahodníku proti *Sphaeroteca macularis*,
- révy vinné proti erinóze a akarínóze,

- okrasných trávníků a jiných porostů proti roztoči sametky (původci kožní trombikolózy),
- pšenice, žito, ječmene a semenných porostů trav proti braničnatce

a jako „tank mix“ např. s

- Afuganem 30 EC proti padlí u jabloní,
- Perosinem 75 B proti padlí a braničnatce

pro zvýšení účinku na uvedené škůdce.

Doposud se Sulikol K vyráběl mletím olejované síry (běžně dostupná surovina) ve formě vodní suspenze za přídavku různých přísad povrchově aktivních látek atd. Získaná suspenze se suší v rozprašovací sušárně.

Nevýhodou tohoto způsobu výroby je:

- energeticky, investičně a nákladově náročné mletí síry prováděné převážně v perlovém mlýně,
- energeticky náročné sušení mleté síry v rozprašovací sušárně.

## 2. Aplikace odpadní síry

Řadu nedostatků současné technologie lze omezit, resp. odstranit použitím odpadní síry získávané z odsíření odpadních plynů ze zplynění hnědého uhlí v sesuvných generátorech za tlaku 2,8 MPa parokyslíkovou směsí.

Odsíření těchto plynů před jejich energetickým využitím je zajištěno využitím komplexně vázaného železa. V podstatě se jedná o oxidaci  $H_2S$  až na elementární síru aktivní složkou, která je tvořena iontem  $Fe^{3+}$  vázaným ve formě komplexu se čtyřsodnou solí kyseliny ethylendiaminotetraoctové ( $Na_4EDTA$ , komplexon III), která je průmyslově označována jako Syntron B nebo Trilon B [5,6].

Tímto způsobem získaná síra obsahuje navíc jisté množství komplexně vázaného železa, které zůstává zachyceno ve vypíracím roztoku mezi velmi jemnými šupinkami síry a tak se dostává až do finálního produktu. Přítomnost komplexně vázaného železa je významným přínosem, poněvadž přispívá ke zvýšení úrodnosti ošetřovaných kultur na základě skutečnosti, že komplexně vázané kovy jsou nezastupitelnou součástí řady bioprocusů a proto i hnojiv.

Síra získávaná oxidací sulfanu při odsíření odpadních plynů má vhodnější distribuci částic než síra mletá olejovaná. To umožňuje odstranění procesu mletí a vytváří prostor pro vývoj přípravku na bázi síry ve formě tekutého koncentrátu (flowable) pro ředění vodou.

Vzhledem k povaze těchto tekutých koncentrátů není nutné odstraňovat z této soustavy vodu a sušení je možné bez náhrady z výrobního postupu vypustit.

Využití odpadní síry z odsířovacích technologií fosilních paliv k výrobě agrochemických přípravků v odborné literatuře nebylo zaznamenáno.

## 3. Experimentální část

### 3.1 Kvalita nahrazované síry

Kvalita síry, ze které je vyráběn Sulikol K ve formě dispergovatelného smáčitelného prášku (wetable powder) s obsahem cca 50 % síry, je uvedena v **tabulce 1**. Tato kvalita síry vyhovuje jak z hlediska zavedené technologie výroby, tak z hlediska fytotoxicity vůči kulturním rostlinám, které jsou jí ošetřeny. Při aplikacích je obvyklá dávka 5 až 10 kg na ha porostu v 600 l vody.

Tato data vychází ze skutečnosti, že jednou z rozhodujících podmínek pro povolení výroby nových přípravků na ochranu rostlin a uvádění těchto přípravků do oběhu, je předložení dokumentace o úrovni předpokládaných nečistot. Znalost koncentrace těchto příměsí v přípravku umožňuje jeho komplexní posouzení z hlediska ochrany zdraví člověka a životního prostředí a zejména ochrany včel, ryb, lovné zvěře, ptactva a vody.

Proto byla provedena podrobná analýza síry jak u vyráběného Sulikolu K, tak u síry z odsířovacího zařízení tlakové plynárny. Z toho důvodu bylo provedeno stanovení těchto vybraných kovů: kadmium, olovo, rtuť, chrom, měď, arsen, selen.

Z ostatních komponent byl u síry z odsíření stanoven obsah olova, zinku, železa, sodíku, rtuti, chromu, mědi, kadmia, selenu, arsenu, komplexonu III a síranů. Výsledky stanovení jsou shrnuty do **tabulky 1**. (Obsah kovů stanoven postupem AAS).

**Tabulka 1: Průměrné obsahy vybraných kovů, síranů a komplexonu III (% hm.)**

Kov	Sulikol K	Síra z odsíření
Kadmium	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Olovo	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
Rtuť	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$
Chrom	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Měď	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Arsen	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Selen	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Zinek		$7 \cdot 10^{-4}$
Železo		3,2
Sodík		$9 \cdot 10^{-1}$
Sírany (jako $\text{SO}_4^{2-}$ )		3,8
Komplexon III		0,7

Vedle uvedených parametrů byly u vzorků dále srovnávaných stanoveny celkový obsah síry a suspenzní stálost. V poloprovozním – inovovaném Sulikolu vyrobeném ze síry z odsířovacího zařízení byly stanoveny tyto hodnoty: obsah síry – 43,4 %, suspenzní stálost – 65,1 %, u srovnávaného standardního Sulikolu K se obsah síry pohyboval v rozmezí 47,5 – 52,5 % a suspenzní stálost dosahovala minimální hodnotu 75 %.

Distribuce částic síry z odsířovacího zařízení stanovená prostřednictvím přístroje fy Malvern Instruments, který pracoval s vodní suspenzí za pomoci laserových paprsků je uvedena v **tabulce 2**.

**Tabulka 2: Distribuce částic síry**

Velikost [μm]	[%]	Velikost [μm]	[%]	Velikost [μm]	[%]
20,1	100,0	3,32	62,3	0,55	32,2
18,1	99,9	2,98	57,9	0,49	29,5
16,3	99,9	2,68	54,1	0,44	26,5
14,6	99,8	2,41	51,0	0,40	23,4
13,2	99,6	2,17	48,4	0,36	20,3
11,8	99,3	1,95	46,5	0,32	17,1
10,7	98,8	1,75	45,0	0,29	14,1
9,58	98,0	1,58	43,9	0,26	11,2
8,62	96,8	1,42	43,0	0,23	8,7
7,75	95,1	1,28	42,3	0,21	6,5
6,97	92,8	1,15	41,6	0,19	4,6
6,27	89,8	1,03	40,9	0,17	3,1
5,64	86,1	0,93	40,1	0,15	1,9
5,07	81,8	0,83	39,1	0,14	1,1
4,56	77,0	0,75	37,9	0,12	0,6
4,10	72,0	0,68	36,4	0,11	0,3
3,69	67,0	0,61	34,5	0,10	0,1

Porovnání stanovené distribuce částic s namátkově vybraným vzorkem Sulikolu K a přípravkem Thiovit fy. Syngenta Agro AG, Švýc., které je běžně prováděno při porovnání fungicidů na bázi síry, je uvedeno v **tabulce 3**.

**Tabulka 3: Porovnání distribuce velikosti částic – % hm.**

Interval [μm]	Sulikol K	Thiovit	Síra z odsíření
< 2	80,1 – 86,9	5 – 15	46,9
2 – 4	10,7 – 14,5	60 – 80	23,9
4 – 6	2,0 – 3,9	10 – 20	17,9

### 3.2 Příprava inovovaného Sulikolu z odpadní síry

Při přípravě inovovaného přípravka se vycházelo u všech vzorků ze vstupní sirné pasty, která se vždy dokonale homogenizovala mícháním v 50l reaktoru. Po rozmíchání sirné pasty se bilančně dodával sulfidový louh (směs sulfidu sodného a hydroxidu sodného) a po dvou hodinách míchání odpěňovač Silicolapse M 430 (methylosilikonový olej s 1 % koloidního křemíku) a poté uhličitan amonný. Uhličitan byl přidáván po malých dávkách tak, aby reakce byla plně pod kontrolou a uvolňované plyny plynule odcházely z míchané pasty. Po ukončení homogenizace byl odebírána vzorek na stanovení obsahu sušiny a síry. Takto připravená pasta byla sušena v sušárně vybavené atomizérem o průměru 50 mm při 20 000 ot/min. Vstupní teplota vzduchu byla 200 °C. Při ustáleném provozu sušárny se odpařovalo cca 2 kg/hod vody.

Při přípravě sulikolové pasty se vycházelo u všech vzorků ze vstupní dávky síry 50 g, ke které se bilančně dodával sulfidový louh, uhličitan amonný a Silicolapse M 430 tak, aby bilančně obsah sušiny byl 100 g a bilanční obsah síry v sušině byl 50,7 g. Teplota sušení byla 90 – 98 °C. Přehled o materiálové bilanci je uveden v **tabulce 4**.

**Tabulka 4: Příprava laboratorních Sulikolů z odpadní síry**

Komponenta	g
Sírná kaše	109,7
Hmotnost sušiny síry	65,1
Hmotnost síry	50,0
Sulfidový louh	72,0
Obsah sušiny v sulfidovém louhu	46,7
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	2,5
Silikolapse M 430	0,2
Bil. obsah sušiny	98,7
Odpar vody	83,2
Bil. obsah síry	50,7

## 4. Výsledky a diskuse

### 4.1 Testy fytotoxicity

Poloprovozní vzorek inovovaného Sulikolu byl zaslán za účelem fytotoxicity ke zkouškám do výzkumných a šlechtitelských ústavů Holovousích, Kroměříží a Semčicích. Získané výsledky lze shrnout následovně.



#### 4.1.1 Jabloně

Zkoušeným přípravkem byly postříkány 4 roubovanci jabloní o stáří dvou let odrůd Golden Delicious, Mc Intosh a Gloster. Použitá koncentrace byla 0,5 %. Ošetřené stromky byly sledovány ve skleníku při teplotách 19 až 40 °C po dobu jednoho měsíce. Během této doby nebyl zaznamenán fyto toxický účinek sledovaného inovovaného přípravku.

#### 4.1.2 Ječmen a pšenice

Pokusy byly provedeny ve skleníku na jarním nešlechtěném ječmeni HE 4098 a jarní pšenici Mexiko 85, které jsou běžně používány v obdobných studiích pro svou vysokou náchylnost k padlí. Celkem byly založeny tři pokusy. Každá varianta byla v pěti opakováních, přičemž byla zkoušena základní dávka a dvojnásobná dávka jako u standardního Sulikolu K. Postřiky byly provedeny ve fázi jednoho až dvou listů ječmene i pšenice.

Základní dávka inovovaného Sulikolu přepočítána na 50 % účinné látky byla 5,7 kg/ha, dvojnásobná dávka 11,4 kg/ha.

Z provedených skleníkových pokusů vyplynulo, že vyvíjený prostředek nepůsobil ani po 14 dnech fyto toxicky, což bylo shodné s obdobnými pokusy v době metání obilnin při polních pokusech provedených v minulosti se Sulikolem K.

#### 4.1.3 Padlí travní

Sledované rostliny byly před postřikem inokulovány padlím překonávajícím geny rezistence nšl. j. ječmene HE 4098 a j. pšenice Mexiko 85. Hodnocení bylo provedeno pomocí stupnice 1 – 9 (9 – bez padlí) srovnáním a kontrolou, u které bylo zjištěno napadení jednotlivých listů. Celkem byly provedeny 3 série pokusů. Ověření účinnosti založené na hodnocení fyto toxicity bylo provedeno vždy po týdnu působení. Při první sérii hodnocení účinnosti byl stupeň vyhodnocení fyto toxicity roven 9. Hodnocení účinnosti inovovaného přípravku ve druhé a třetí sérii pokusů je shrnuto v **tabulce 5**.

**Tabulka 5: Hodnocení účinnosti na padlí**

Ječmen – HE 4098		Pšenice – Mexico	
Kontrola – zač. 3. listu	st. napadení 4	Kontrola – 2 a 1/2 listu	st. napadení 5
Inov. Sulikol, zákl. dávka	st. napadení 5	Inov. Sulikol, zákl. dávka	st. napadení 8
Inov. Sulikol, dvojj. dávka	st. napadení 5	Inov. Sulikol, dvojj. dávka	st. napadení 8
Sulikol K, zákl. dávka	st. napadení 6	Sulikol K, zákl. dávka	st. napadení 7
Sulikol K, dvojj. dávka	st. napadení 5 – 6	Sulikol K, dvojj. dávka	st. napadení 6
Ječmen – HE 4098		Pšenice – Mexico	
Kontrola – 1 a 1/4 listu	st. napadení 5	Kontrola – 1 a 1/2 listu	st. napadení 6
Inov. Sulikol, zákl. dávka	st. napadení 5	Inov. Sulikol, zákl. dávka	st. napadení 6
Inov. Sulikol, dvojj. dávka	st. napadení 5	Inov. Sulikol, dvojj. dávka	st. napadení 6
Sulikol K, zákl. dávka	st. napadení 5	Sulikol K, zákl. dávka	st. napadení 6
Sulikol K, dvojj. dávka	st. napadení 5 – 6	Sulikol K, dvojj. dávka	st. napadení 6

Z výsledků zde vyplývá, že inovovaný přípravek nebude dosahovat úrovně systémových fungicidů.

#### 4.1.4 Osivo cukrovky

Na tyto testy bylo použito přírodní osivo cukrovky Domony, které bylo vyseto do misek s křemičitým pískem vždy po 60 klubičkách do každé misky. Po vzejití ve fázi začátku růstu pravých listů rostlin byly misky ošetřeny postřikem Sulikolů v následujících variantách:

- a) Kontrola – neošetření rostliny,
- b) Sulikol K,
- c) Inovovaný Sulikol

v dávkách přepočítaných na 47,5% hm. koncentraci síry.

Postřik byl proveden v Potterově sedimentačním postřikovém válci dávkou 1 ml připraveného roztoku při době sedimentace 5 minut. Každá varianta byla opakovaná šestkrát, přičemž misky byly po aplikaci umístěny ve skleníku. Každé dva dny byl hodnocen počet rostlin, pokus byl ukončen za 1 týden po aplikaci sčítání rostlin stanovením zdravotního stavu rostlin vizuálně a stanovením sušiny. Výsledky testů jsou uvedeny v **tabulce 6**.

**Tabulka 6: Vyhodnocení skleníkových testů**

	č.	Počet zdravých rostlin [ks]				Ø konečný počet rostlin [ks]	Hmotnost rostlin [g]	Hmotnost 100 rostlin [g]	Ø hmotnost 100 rostlin [g]	Hmotnost sušiny [g]	Hmotnost sušiny 100 rostlin [g]	Ø hmotnost sušiny 100 rostlin [g]
Sulik. K	1	44	44	44	43		1,724	4,01		0,114	0,265	
	2	57	54	51	50		1,719	3,44		0,123	0,247	
	3	50	49	48	46		1,272	2,77		0,103	0,224	
	4	43	41	40	37		1,044	5,52		0,132	0,357	
	5	57	57	54	53		1,441	2,72		0,119	0,224	
	6	54	54	51	50	46,5	1,297	2,59	3,51	0,164	0,328	0,274
Inov. Sulikol	7	53	53	52	49		1,228	2,51		0,088	0,182	
	8	53	51	51	50		1,485	2,97		0,128	0,256	
	9	55	52	52	50		1,494	2,99		0,119	0,238	
	10	46	45	45	45		1,367	3,04		0,110	0,245	
	11	52	49	46	46		1,909	4,15		0,144	0,313	
	12	54	51	50	49	48,2	1,442	2,94	3,10	0,126	0,258	0,248
Kontr.	13	48	49	47	47		1,717	3,65		0,111	0,236	
	14	49	48	49	44		1,363	3,10		0,143	0,325	
	15	54	54	54	50		1,664	3,33		0,117	0,235	
	16	59	58	56	56		1,865	3,33		0,126	0,225	
	17	45	45	43	43		1,447	3,37		0,113	0,262	
	18	45	44	43	42	47,0	1,405	3,35	3,35	0,091	0,217	0,212

Jak vyplývá z výsledků uvedených v **tabulce 6**, inovovaný přípravek ve srovnání se standardním přípravkem není toxický. Během provedených skleníkových pokusů nebylo zaznamenáno poškození rostlin v jejich nejcitlivější fázi růstu, tj. růstu 1. páru listů.

## 5. Závěry

Z předložených dat je zřejmé, že v inovovaném Sulikolu vyráběném z odpadní síry je obsah kadmia, olova a chromu nižší a obsah mědi a selenu vyšší (řád  $10^{-3}$  %) než u vzorků z běžného provozu. Obsah arsenu a rtuti je na hraniční úrovni. Obsahy ostatních příměsí v nově připraveném prostředku je přijatelný pro zemědělskou praxi.

Vzorky nově vyvíjeného Sulikolu ve srovnání se vzorky z běžné výroby vykazují zejména v oblasti částic 0 – 2  $\mu\text{m}$  posun distribuce velikosti částic do oblasti s větší velikostí a s žádoucím průměrem, tzn. o optimální účinnosti.

Za velmi významné lze považovat zejména zjištění, že nově vyvíjený přípravek není fyto toxický.

## Literatura

1. Torgeson D.C.: Fungicides, Acad.Press, N,York, 1967.
2. Cremlyn R.: Pesticides, J.Wiley and Sons, N.York 1978
3. Sulikol K, Agrokom, Reg. číslo MZe ČR 1052-0/2001, Spolana Neratovice.
4. Sulikol K, NeroAgro spol s r.o. Neratovice.
5. Buryan P., Češka T., Zacher J.: Příspěvek k problematice odsíření expanzních plynů chelátovou metodou Plyn 66, (4) 114 – 116 (1986).
6. Buryan P., Jelínek L.: Snižování účinnosti chelátového odsíření Plyn 76,(6) 145 – 148 (1996).

## **Processing of sulfur from flue gas desulfurization of coal gasification for agrochemical products**

**Petr BURYAN**

*Institute of Chemical Technology, Prague*

E-mail: [buryanp@vscht.cz](mailto:buryanp@vscht.cz)

### **Summary**

*The study focused on the utilization of waste sulfur from from desulphurisation of brown coal gasification flue gas in fungicide agents. Through laboratory studies and greenhouse experiments it was shown that antifungal agrochemical products with a contact surface effect produced from this sulfur are not phytotoxic. Additionally, the shift of sulfur particles distribution in the innovative agent is better when compared to the shift in current agents. The contents of impurities in the newly prepared agent are acceptable for the agricultural practice.*

**Keywords:** Sulikol, waste sulfur, agrochemicals

# Získavanie medi z dosiek plošných spojov spôsobom biolúhovania

**Anna MRAŽÍKOVÁ, Renáta MARCINČÁKOVÁ, Jana KADUKOVÁ**

Katedra náuky o materiáloch, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Park Komenského 11, 042 00 Košice, Slovenská republika

e-mail: [anna.mrazikova@tuke.sk](mailto:anna.mrazikova@tuke.sk)

## Zhrnutie

Dosky plošných spojov (DPS) predstavujú dôležitú časť elektronických zariadení a ich zloženie je do určitej miery variabilné. Nachádza sa v nich až 28 % kovov, preto sa DPS považujú za hodnotnú surovinu. Med' predstavuje hlavnú zložku kovovej časti DPS, a to 10 – 20 %. Jej biolúhovanie pomocou baktérií prebieha podobným mechanizmom ako biolúhovanie kovov zo sulfidických rúd. Pomocou biolúhovania baktériami *A. ferrooxidans* bolo rozpustených 53,7 % Cu v priebehu 29 dní, čím sa dosiahla šesťkrát vyššia účinnosť ako pri lúhovaní bez baktérií. Zmeny hodnôt pH v biolúhovacom roztoku boli sprievodným znakom uvoľňovania tohto kovu do roztoku. Experiment bol vykonaný pri počiatocnom pH = 1,5 a jeho nárast korešpondoval so zvyšovaním rozpúšťania medi do roztoku. Optimálna hodnota pH pre biolúhovanie medi bola 2, pri pH > 2,2 bol pozorovaný pokles účinnosti biolúhovania medi. Výsledky biolúhovania prispievajú k poznaniu faktorov potrebných na to, aby mohol byť proces biolúhovania úspešne uplatnený v praxi pri recyklácii elektronického odpadu.

**Kľúčové slová:** biolúhovanie, dosky plošných spojov, elektronický odpad, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, med'

## Úvod

Zdokonaľovanie a vývoj informačných a komunikačných technológií priniesli pre ľudstvo mnoho vymožeností. Vzhľadom na vysokú produkciu a pomerne krátku životnosť týchto zariadení, vznikol vážny problém s nadmernou tvorbou elektroodpadov. Každoročne narastá ich množstvo v priemere o 12 %, čo je trikrát rýchlejšie ako produkcia ostatného komunálneho odpadu<sup>1</sup>. Súčasťou týchto elektronických zariadení sú dosky plošných spojov (DPS), ktoré pozostávajú z polymérov, keramiky a kovov. Kovy predstavujú z celkového obsahu DPS okolo 28 %, z čoho med' tvorí 10 – 20 %, a v menších množstvách sú zastúpené nikel, zinok, hliník, olovo. V stopových množstvách sa v nich nachádzajú aj ušľachtilé kovy, ako striebro, platina a zlato. Toto významné množstvo kovov, hlavne medi, zmenilo elektronický odpad na zaujímavý zdroj surovín<sup>2,3</sup>.

Recyklácia elektronického odpadu je dôležitým procesom nielen z pohľadu spracovania odpadu, ale aj z pohľadu získavania kovov<sup>4</sup>. Štandardne sa využívajú na recykláciu DPS najmä hydrometalurgické a pyrometalurgické metódy<sup>5</sup>. Hydrometalurgický spôsob sa vykonáva lúhovaním podrvených DPS kyslými alebo alkalickými roztokmi s vyššou koncentráciou. Veľkou nevýhodou je produkcia kyslých odpadových vôd, ktoré je nutné po procese spracovať. Pyrometalurgické spracovanie DPS prebieha za použitia vysokých teplôt, pri ktorých sa kovy vylučujú buď odparením alebo destiláciou. Kovy sa uvoľňujú buď v elementárnej forme, alebo vo forme zlúčenín. Je to však energeticky veľmi náročný proces a navyše sa do ovzdušia uvoľňujú toxické plyny (dioxíny a furány)<sup>6</sup>. Okrem týchto metód existuje ešte mechanický spôsob spracovania odpadu, ktorý je založený na princípe oddelenia kovovej a nekovovej časti. Nevýhodou je náročnosť na prácu. Toto sú vážne dôvody, prečo je nevyhnutné hľadať riešenie spracovania elektronického odpadu, ktoré by napĺňalo ekonomické a environmentálne požiadavky. Sľubnú technológiu, ktorá by spĺňala požadované kritériá predstavuje biolúhovanie. Metóda využíva schopnosť niektorých mikroorganizmov (baktérií a húb) rásť aj v prítomnosti elektronického odpadu

a zároveň produkovať metabolity, za pomoci ktorých sa kovy extrahujú do roztokov. Biolúhovanie si nevyžaduje vysoké kapitálové investície, ani vysokú spotrebu energie, či náročnú prácu<sup>7,8, 1,9</sup>.

Biolúhovanie medi (ktorá predstavuje hlavnú zložku z kovovej časti DPS) pomocou baktérií *A. ferrooxidans* prebieha podobným mechanizmom ako biolúhovanie kovov zo sulfidických rúd. V prírode je biolúhovanie kovov podmienené prítomnosťou autochtónnych baktérií rodov *Acidithiobacillus* a *Leptospirillum* oxidujúcich železo a síru<sup>10</sup>. Hlavný podiel na biolúhovaní medi má oxidačné činidlo  $Fe^{3+}$ , ktoré je výsledkom metabolickej činnosti baktérií, vďaka ktorému sa kovová meď oxiduje do formy síranu meďnatého, ako je to vyjadrené v reakcii (1):



Z uvedenej reakcie vyplýva, že prídanie  $Fe^{2+}$  do lúhovacieho média spolu s inokulom baktérií zohráva hlavnú úlohu v lúhovaní medi<sup>11</sup>. Podľa štúdie Brandl a kol. (2001) je vhodné takýto proces vykonávať v dvoch stupňoch, kde sa v prvom stupni adaptujú baktérie na odpad, ktorý má pre ne toxický vplyv a až v druhom stupni prebieha samotné lúhovanie kovov z DPS.

Cieľom tejto práce bolo študovať možnosti využitia čistej adaptovanej a pomnoženej kultúry baktérií *A. ferrooxidans* na rozpustenie medi z DPS do rozpustnej formy a zároveň objasniť vplyv pH na výťažnosť tohto kovu.

## Experimentálna časť

### Zdroj mikroorganizmov

Čistá kultúra baktérií *A. ferrooxidans* z lokality Smolník, bola získaná z Ústavu geotechniky SAV v Košiciach.

### Experimentálny postup

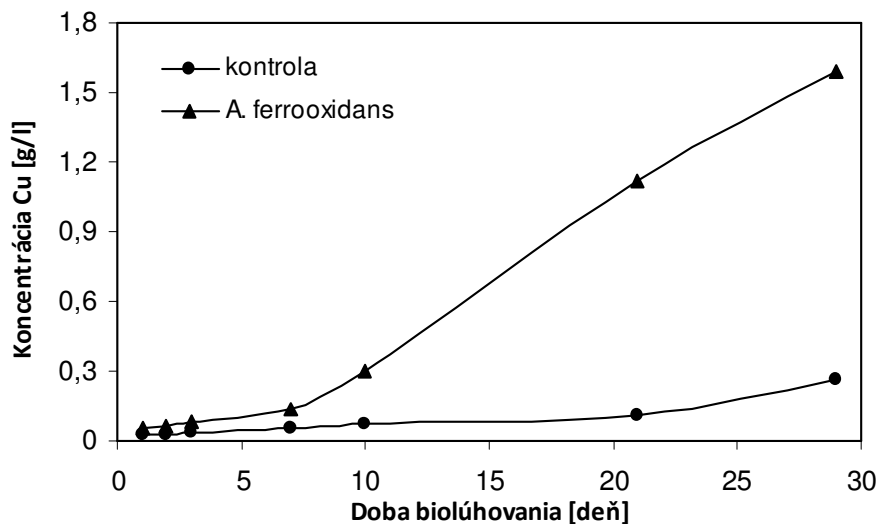
Biolúhovacie experimenty prebiehali s využitím adaptovaných a pomnožených chemolitotrofných baktérií *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Adaptácia baktérií trvala 3 mesiace v prítomnosti elektronického odpadu. V experimente boli použité podvrvené DPS, u ktorých veľkosť častíc sa pohybovala v rozsahu 1 – 100 mm. Na začiatku experimentu boli adaptované baktérie pridané do experimentálneho 9K média, ktoré malo nasledujúce chemické zloženie (g/l): KCl, 0.1;  $(NH_4)_2SO_4$ , 3.0;  $K_2HPO_4$ , 0.5;  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , 0.5;  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ , 0.014;  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , 44.2; 10M  $H_2SO_4$  1 – 5 ml. Inkubácia prebiehala za statických podmienok pri teplote 22 °C a pH média bolo upravené pomocou 10M  $H_2SO_4$  na hodnotu 1,5.

Množstvo odpadu pridaného do biolúhovacieho média bolo 1 g/100 ml. Doba lúhovania bola 29 dní, počas nich boli odoberané vzorky pre analýzu medi na 1., 2., 3., 7., 10., 21. a 29. deň. Koncentrácia medi bola pred začatím experimentov stanovená v pevnom odpade atómovou absorpčnou spektrofotometriou (Perkin Elmer 3100). Počas experimentov bola koncentrácia medi sledovaná vo výluhu a na konci experimentov bola stanovená v pevnom zvyšku a aj vo výluhu. Meranie pH bolo vykonané sklenenou elektródou pomocou pH-metra (Gryf 209) pred začatím experimentov a v dňoch odberu vzoriek. Médium bez prítomnosti baktérií slúžilo ako kontrolné médium. Vo vstupnom materiáli (podvrvenom elektronickom odpade) bolo 29,6 % medi.

## Výsledky a diskusia

Koncentrácia medi vo výluhu sa začala zvyšovať až po 7. dni biolúhovania s adaptovanými a pomnoženými baktériami *A. ferrooxidans*. Po 29 dňoch trvania procesu, sa do roztoku uvoľnilo 1,591 g/l medi, čo predstavovalo 53,7% účinnosť procesu (**obrázok 1**).

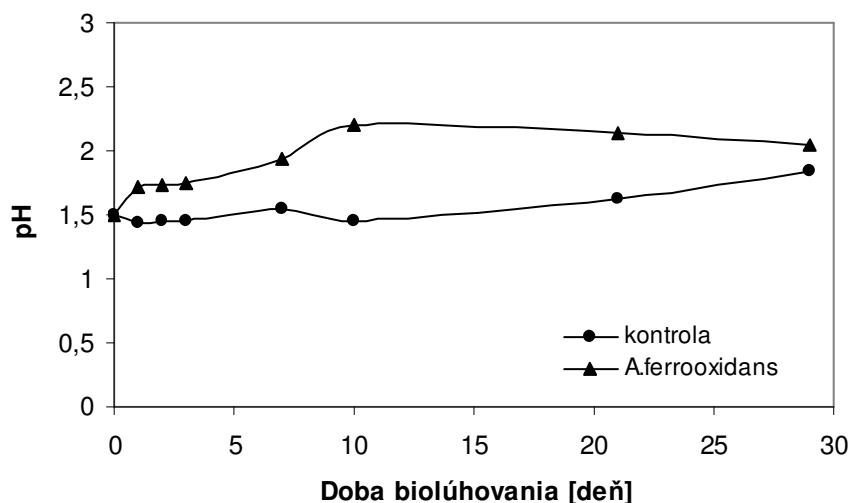
V kontrolnom médiu počas celého experimentu bola pozorovaná nízka lúhovateľnosť medi. Najvyššia koncentrácia bola dosiahnutá na 29. deň, a to len 0,264 g/l (8,9% účinnosť). Z dosiahnutých výsledkov vidieť, že baktérie *A. ferrooxidans* majú významný vplyv na lúhovanie medi. V dôsledku bakteriálnej katalýzy sa dosiahla šesťnásobne vyššia účinnosť lúhovania Cu do roztoku v porovnaní s kontrolným médiom. Z **obrázku 1** je zjavné, že proces biolúhovania medi ešte nedosiahol rovnovážny stav, a teda na dosiahnutie vyššej účinnosti je pravdepodobne potrebné predĺžiť čas biolúhovania.



**Obrázok 1: Účinnosť biolúhovania medi pomocou adaptovaných a pomnožených baktérií *A. ferrooxidans*.**

Počas experimentu boli sledované zmeny pH v biolúhovacom aj kontrolnom médiu. V oboch boli na začiatku experimentu rovnaké hodnoty, a to pH = 1,5 (**obrázok 2**). Nárast pH v biolúhovacom roztoku korešponduje so zvyšovaním účinnosti biolúhovania medi. Hodnoty pH sa mierne zvyšovali od začiatku experimentu, ale k výraznejšiemu nárastu došlo až od 7. dňa. V tom istom čase došlo aj ku výraznému zvyšovaniu koncentrácie medi vo výluhu. Ale po dosiahnutí maximálnej hodnoty pH = 2,2 na 10. deň procesu nebol už ďalší nárast pH pozorovaný aj napriek tomu, že biolúhovanie medi prebiehalo naďalej.

V kontrolnom médiu na začiatku experimentu bolo pH viac-menej stabilné, avšak po 10. dni bol pozorovaný mierny nárast. Ale ani tento fakt významne neovplyvnil účinnosť lúhovania medi počas celej doby trvania experimentu. Je teda zjavné, že hodnoty pH nie sú len dobrým indikátorom rastu baktérií<sup>12</sup>, ale aj parametrom, ktorý významne ovplyvňuje lúhovací proces. Zhu a kol. (2011) zistili, že na biolúhovanie medi významne vplyva počiatkové pH biolúhovacieho roztoku. Pokiaľ bolo počiatkové pH = 1,5, spomenutí autori zaznamenali po kratšej lag-fáze baktérií prudký nárast koncentrácie medi v roztoku. Ale ak bolo počiatkové pH nižšie ako 1,5, bola lag-fáza výrazne dlhšia a konečná účinnosť biolúhovania nízka. Avšak, v prípade počiatkového pH 2 bolo biolúhovanie ešte rýchlejšie a jeho účinnosť dosiahla 90 %. Ale už pri vyššej hodnote pH ako 2 sa síce rýchlejšie zvýšil nárast koncentrácie medi v roztoku, ale zároveň došlo ku výraznému poklesu účinnosti biolúhovania.



Obrázok 2: Zmeny pH v roztoku počas biolúhovania

## Záver

Biolúhovanie predstavuje zaujímavú alternatívu získavania medi z matičných dosiek. Uskutočnený experiment potvrdil, že baktérie *A. ferrooxidans* sú vhodnou kultúrou pre biolúhovanie kovov. Baktérie boli schopné rásť v prítomnosti tohto druhu odpadu a zároveň rozpúšťať kovy do roztoku. Pomocou adaptovaných a pomnožených baktérií *A. ferrooxidans* bolo možné získať do roztoku 53,7 % medi. Výsledky experimentu zároveň potvrdili, že okrem prítomnosti baktérií je pre rozpúšťanie Cu dôležitá aj hodnota pH. V našom prípade bola najlepšia rozpustnosť medi dosiahnutá pri pH = 2,0. Aby mohlo byť biolúhovanie úspešne využité v praxi, je potrebné študovať aj vplyv ďalších parametrov, ako napr. veľkosti častíc odpadu, množstvo odpadu v lúhovacom roztoku. Zároveň je potrebné sledovať vplyv prítomnosti inej vhodnej kultúry mikroorganizmov, ktorá by podporila činnosť baktérií *A. ferrooxidans* pri biolúhovaní kovov.

## Literatúra

1. Saidan M., Brown B., Valix M.: Leaching of Electronic Waste Using Biometabolized Acids. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20 (3) (2012) 530 – 534.
2. Yang T., Xu Z., Wen J., Yang L.: Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*, 97 (2009) 29 – 32.
3. Ilyas S., Lee J., Chi R.: Bioleaching of metals from electronic scrap and its potential for commercial exploitation. *Hydrometallurgy*, (131 – 132), (2013) 138 – 143.
4. Pauliková A.: Surovinová základňa z odpadu. ACTA MECHANICA SLOVACA, č. 2B/2005, Ročník 9. Environmentálne inžinierstvo a manažérstvo ElaM – '05; SjF TU Košice, 2005, s. 183 – 184, ISSN 1335-2393.
5. Xiang Y., Wu P., Zhu N., Zhang T., Liu W., Wu J., Li P.: Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid mine drainage. *Journal of Hazardous Materials*, 184, (2010), 812 – 818.
6. Ilyas S., Ruan Ch., Bhatti H.N., Ghauri M.A., Anwar M.A.: Column bioleaching of metals from electronic scrap. *Hydrometallurgy*, 101 (2010) 135 – 140.
7. Zhu N., Xiang Y., Zhang T., Wu P., Dang Z., Li P., Wu J.: Bioleaching of metal concentrates of waste printed circuit boards by mixed culture of acidophilic bacteria. *Journal of Hazardous Materials*, 192 (2011) 614 – 619.
8. Lewis G., Gaydardzhiev S., Bastin D., Bareel P.F.: Bio hydrometallurgical recovery of metals from Fine Shredder Residues. *Minerals Engineering*, 24 (2011) 1166 – 1171.

9. Pant D., Joshi D., Upreti M.K., Kotnala R.K.: Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology. *Waste management*, 32 (2012) 979 – 990.
10. Bálintová M., Luptáková A.: Úprava kyslých banských vôd. Košice, Stavebná fakulta, Technická univerzita (2012) 131s. ISBN 978-80-553–0868–5.
11. Lee J., Pandey B.D.: Bio – processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction – A review. *Waste Management*, 32, 1, (2012) 3 – 18.
12. Brandl H., Bosshard R., Wegmann M.: Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi, *Hydrometallurgy*, 59 (2001) 319 – 326.

## Copper recovery from printed circuit boards by bioleaching

**Anna MRAŽÍKOVÁ, Renáta MARCINČÁKOVÁ, Jana KADUKOVÁ**

*Department of Material Science, Faculty of Metallurgy, Technical University in Košice, Park Komenského 11, 042 00 Košice, Slovak Republic*

*e-mail: [anna.mrazikova@tuke.sk](mailto:anna.mrazikova@tuke.sk)*

### Abstract

*Printed circuit boards (PCBs) are the important part of electronic equipments and their composition may be variable to a certain extent. They can contain up to 28% metals therefore they are considered as valuable secondary metal sources. The main metal component of PCB is copper with content of 10 – 20 %. Cu bioleaching by bacteria occurs by the similar way as metal bioleaching from sulfidic ores. Almost 54 % Cu was released into the solution in 29 days by pure bacterial culture *A. ferrooxidans*. In this way six times higher Cu leaching efficiency was reached compared with copper leaching without bacteria. pH changes measured during bioleaching processes were one of the factors of Cu release into the solution. The assay was carried out at initial pH value of 1.5 and its increase was coincident with the copper leaching into the solution. The optimal pH for Cu bioleaching was found pH = 2.0, however, the increase of pH above 2.2 resulted in a decrease of Cu bioleaching efficiency. The results of bioleaching processes are significant for understanding how to implement these processes on an industrial scale.*

**Key words:** *bioleaching, printed circuit boards, electronic waste, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, copper*



# Thermal activity of municipal waste landfills – methods and results: a case study in the Central Bohemia

**Helena STRAKOVÁ**

Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences, Kamýcká 1176, Praha 6 - Suchbát, e-mail: [strakova@fzp.czu.cz](mailto:strakova@fzp.czu.cz)

## Abstract

Municipal waste landfills may show signs of thermal activity. The aim of this paper was detection of landfill thermal activity; which method of monitoring is the most suitable (field measurement, remote sensing); verify the correlation of carbon dioxide, thickness of landfill body, soil moisture and temperature; and prove or exclude the influence of vegetation cover on landfill body temperature.

Although all tested landfills are not thermally active, the field measurement proved a correlation of carbon dioxide on landfill body thickness. A weak correlation of temperature on vegetation cover though relative soil moisture is certified. Remote sensing methods – satellite and airborne thermal data – are unsuitable for landfill thermal activity measurement, so the field monitoring is much more sufficient.

**Keywords:** municipal waste landfills, thermal activity, correlation

## Introduction

For central Europe countries, e. g. the Czech Republic and the Slovakia, is important to find an alternative source of heat <sup>[1]</sup>, because they are dependent on gas or oil import. A landfill gas (LFG) – methane – is one of these sources. It spontaneously arises in municipal waste landfills with biodegradable waste content (BW) in anaerobic conditions. However a methane production is dependent on BW content <sup>[2]</sup> and its production accompanies thermal activity. In the Czech Republic the LFG is used by cogeneration unit as alternative source of heat or electricity production. For this purpose the landfills have to generate sufficient amount of methane which represent probably 90% of municipal waste landfills in the Czech Republic <sup>[2]</sup> and so LFG is commonly used source of energy. From landfills the LFG is drawn for 15 to 25 yrs. Every landfill should be monitored continually; it applies both to closed and reclaimed areas.

## Thermal activity

In the Czech Republic, most of landfills are utilized for LFG source after closure and reclamation, but their thermal anomalies are not observed. Thermal activity in conjunction with elevated values of carbon dioxide may be also a symptom of ineffective seal of the recultivated landfill body therefore thermal monitoring provides by regular measurement early detection of bad landfill seal. It is possible to detect later because of drying vegetation, but at this stage it may be too late for save the vegetation cover or prevent soil erosion of reclaimed layer.

May be thermal activity measurement influenced by vegetation cover? If so, how much is the vegetation cover influenced by measured temperature? Does the altitude affect the temperature?

## Methods of thermal activity measurement

There are two methodological approaches for thermal activity measurement – using remote sensing and field measurement.

Thermal remote sensing is a method based on satellite thermal channels evaluation, e.g. active landfills identification build on the principle the surface temperature map creation <sup>[4]</sup>. Every single satellite has

different thermal band resolution, for example, *Landsat TM* thermal band has 120 m. In this resolution, a landfill is viewed only in few pixels and any hotspot can not be captured (**Figure 2**). Many authors use satellite thermal images to coal dump thermal activity evaluation <sup>[5],[6]</sup>, however these localities are much more larger than Czech landfills (dumps have an area of several sq. km, the Czech landfills several hundreds sq. m) so the low resolution is sufficient.

A second use of remote sensing is airborne thermal measurement, which is based on thermovision camera bundled either on an aircraft or an UAV (unmanned aerial vehicle). This way is expensive because of lending a thermovision camera or aircraft, respectively. The thermovision data evaluation – a photogrammetric processing – is complicated and for inexperienced time-consuming too. Using of airborne thermovision images is suitable for bad accessible and big areas such as coal dumps. Advantage of these images is high resolution – 2.5 m at a height 1000 m overflight <sup>[7]</sup>.

The field monitoring is a last way of thermal activity measurement. It is measured in point grid by thermometers and probes and spatial coordinates are simultaneously recorded. During the measurement may be collected additional data – such as carbon dioxide, soil moisture etc. This data can be processed in GIS using interpolation and map algebra (e. g. for calculation of the temperature difference on surface and below the surface, etc.).

## Objective of the work

The aim of this paper is measurement of thermal activity of two communal waste landfills and other factors which can be related to thermal activity, for example ground-level concentrations of carbon dioxide, influence of vegetation, thickness of the landfill body and calculate its dependency rate and influence to measured temperatures. A further goal of this paper is a comparison of measurement methods and utilization of aerial thermal images to measure a thermal activity.

## Experimental part

### A locality

A measurement was realized on reclaimed parts of two municipal waste landfills in Central Bohemia region.

Uhličky locality: the landfill is designed for waste category "O" and it is classified into a group S-003. Household waste and partly some local trade waste are there. Reclaimed area is about 10,300 m<sup>2</sup> large; the reclamation work of this phase has been completed in 2007. A venting system network for LFG utilization in cogeneration unit was built up in the reclamation.

Uhy locality: the landfill is designed for municipal and industrial waste and it is also classified into a group S-003. Reclaimed area is 19,620 m<sup>2</sup> large. Reclamation work has been finished in October 2002. Cogeneration unit is included.

### The measurement

The measurement was realized on March 15<sup>th</sup> and April 22<sup>nd</sup> 2011 in the morning. Days were clear, wind was to 3 m/s, average air temperature was 12.1 °C and 14.9 °C, respectively. Soil was not saturated.

Surface and subsurface temperatures (30 cm below surface) were measured on both landfills by contact thermometer *Vernier Labquest* with thermal range -40 to 130 °C, resolution 0.1 °C, accuracy 0.5 °C with ability to connect other sensors, e. g. soil moisture sensor, ground level carbon dioxide concentration sensor etc.

The measurement was realized in 10 m point network (grid). Simultaneously the network was focused by *Leica GPS 1200+*; topography and hypsography are in the coordinate system WGS 84 with accuracy

0.01 m. Coordinates were processed in *Leica GeoOffice* and transferred to S-JTSK. On Úholičky one hundred fifty points were measured; on Uhy one hundred eighty-five points respectively.

### Interpolation

Measured temperatures were interpolated in *ArcGIS 9.3*. Interpolation is the process of unknown values derivation on the basis of known values for visualization or prediction new values. The interpolation method *IDW* (Inverse Distance Weighting) was used, which is more suitable for detecting contamination and contamination hotspots<sup>[8]</sup>, but it is also used by some authors for thermal data<sup>[9, 10]</sup>. A raster was created by interpolation and on its basis the isotherms were generated.

### Thermovision

#### *satellite thermal images*

Both localities were viewed in satellite thermal images. For this purpose, the Landsat TM 5 data were used, which is free-accessible data with spatial resolution 120 m in thermal channel.

#### *airborne thermal images*

Measured localities were overflighted by aircraft Zlin Z 43 with bundled thermal camera in height 200 m over a terrain. Spatial resolution of this measurement was 12.5 cm.

### Statistics

From the measured values (the surface temperatures, carbon dioxide content, relative soil moisture in %) and altitudes the correlation ratios were calculated by regression coefficient in *Statistica 10*.

## Results and Discussion

### Thermal activity

There is not any thermal activity in the reclaimed parts at selected landfills. On both landfills, the increased temperatures (about 15 °C) occur only at surface, which is caused by solar activity. Subsurface temperatures exhibit values less than 11 °C. According to the author measurement results indicate the effectiveness of LFG drainage and reclamation functionality.

More differentiation in temperature at the site Uhy is given by composition of vegetation cover – there are bushes and trees. Surface of Úholičky landfill is only grass-covered, except the southern part, where a few solitary trees grow.

Another 15 points in a 10x10 m grid were measured an active (non-reclaimed) parts of the landfills. Temperatures were measured at a depth of 30 cm under the surface and reached to 35.1 °C. So, this part of the landfill is thermally active.

### Correlation

The regression coefficient  $R^2$  showed a weak correlation between the occurrence of vegetation cover and the measured temperature.

Both landfills had these correlation rates:

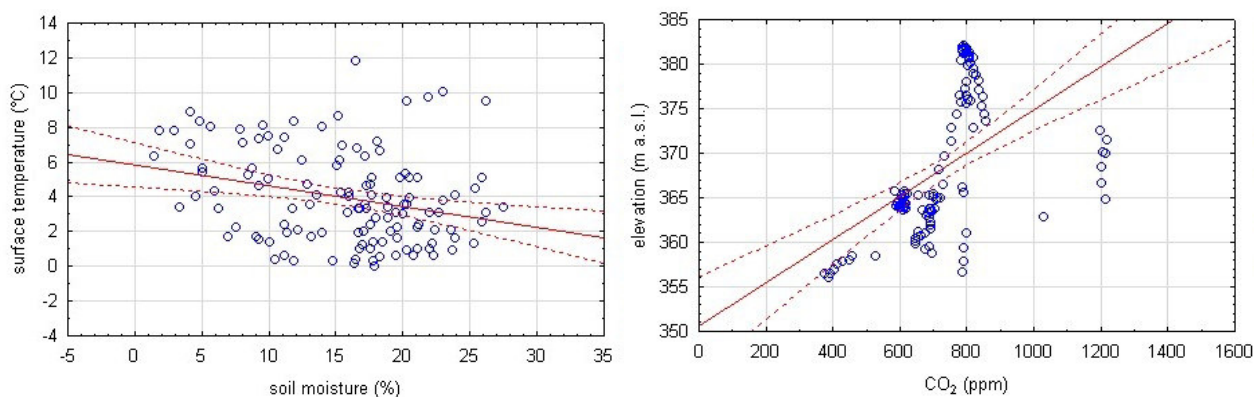
Temperature vs. Soil moisture  $R^2 = -0.275$  (see fig. 1)

Temperature vs. Soil thickness (elevation)  $R^2 = 0.201$

Soil thickness vs. CO<sub>2</sub>  $R^2 = 0.502$  (see fig. 1)

Temperature vs. Vegetation  $R^2 = 0.17$

Correlations are significant  $\alpha = 0.05$



**Figure 1: Relevant correlation indexes**

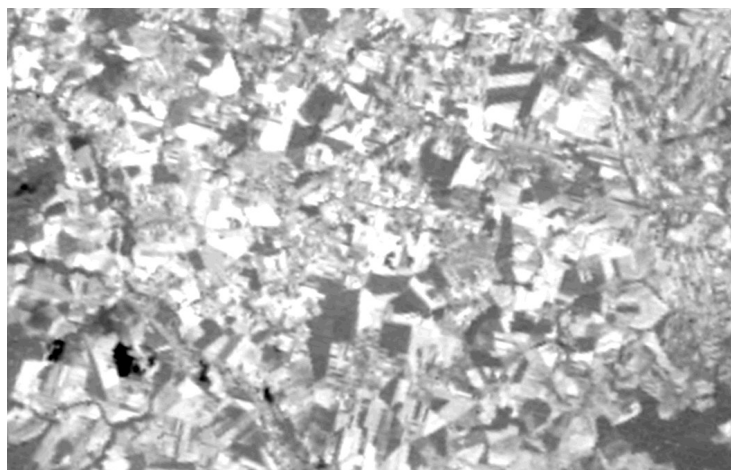
Correlation between surface temperature and relative soil moisture is negative because the moisture decreases with increasing soil temperature. A precipitation factor distorts this dependence; therefore these quantities are necessary to measure several days after rainfall.

The thickness of the waste including biodegradable components is higher in places with higher altitudes, so the correlation between altitude and temperature is positive.

Correlation between altitude and ground concentration of carbon dioxide is significant even though thermal activity was not demonstrated in any of the two landfills.

### The methods of measurement

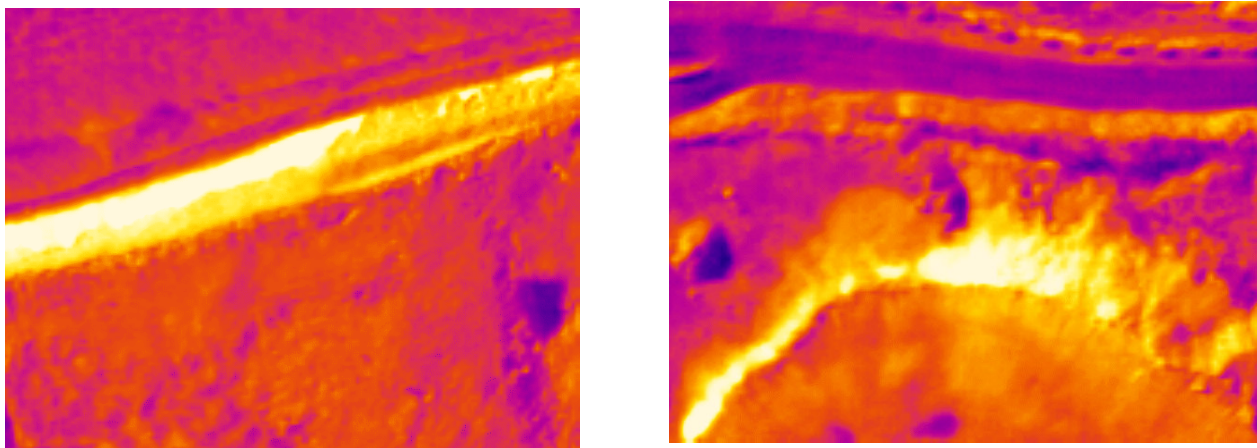
Satellite images cannot be used for thermal activity measurement of landfills because of its very low resolution (**Figure 2**).



**Figure 2: Satellite thermovision image, Central Bohemia, Landsat 5, 120 m**

Helena STRAKOVÁ: *Thermal activity of municipal waste landfills – methods and results: a case study in the Central Bohemia*

Airborne thermal images have high spatial resolution however thermovision primarily captures lines to cogeneration units and is very sensitive to solar exposure (**Figure 3**).



**Figure 3: Airborne thermovision images**

The field monitoring gives very good results of measurement (**Figure 4 and 5**). It provides relatively accurate outputs and there is also a possibility of additional data collecting (CO<sub>2</sub>, relative soil moisture, etc.). The disadvantages of this method include a large time-consuming measurement and stay at an environment where landfill gasses may be felt while escaping from yet unrecultivated parts of the landfill.

Úholičky landfill

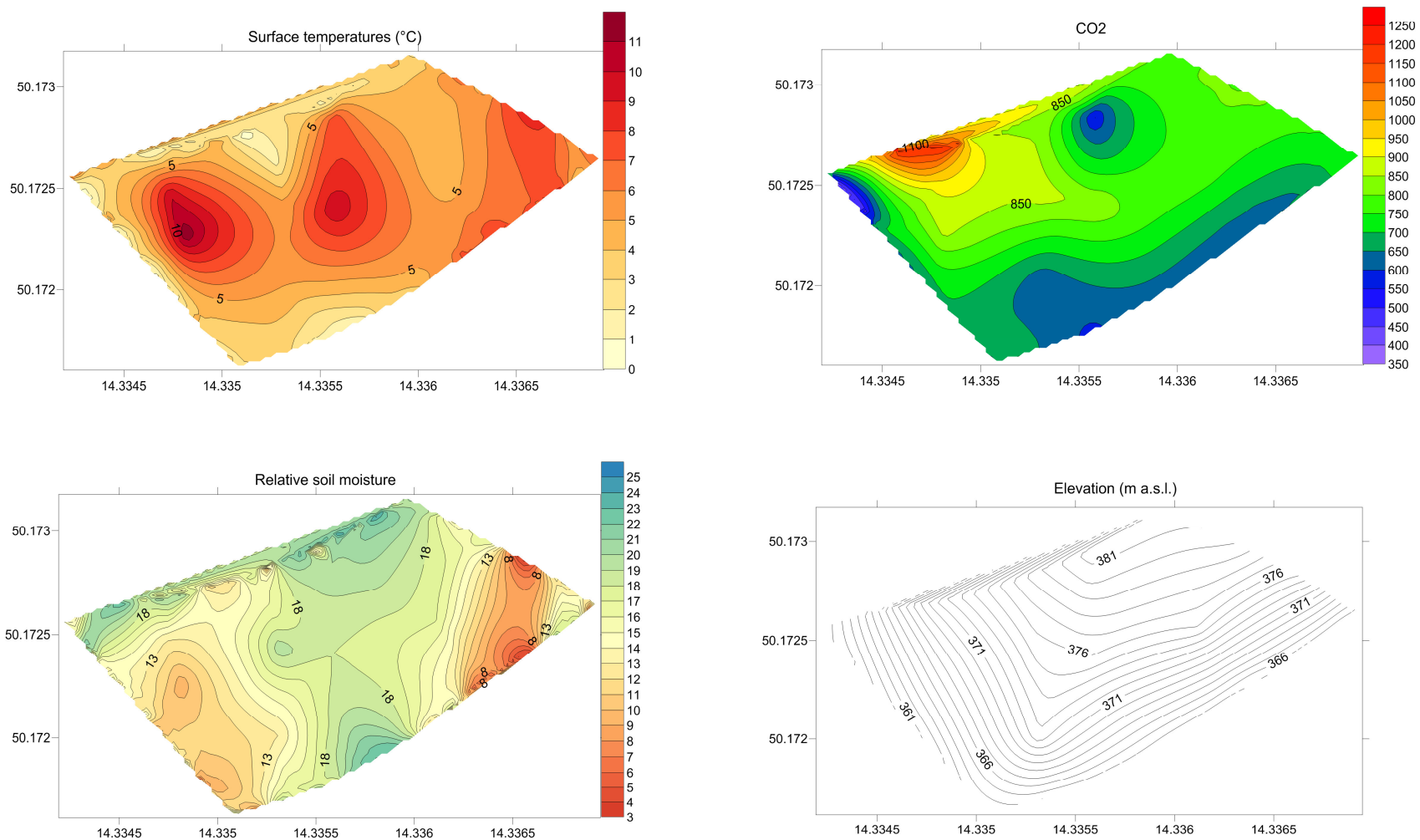
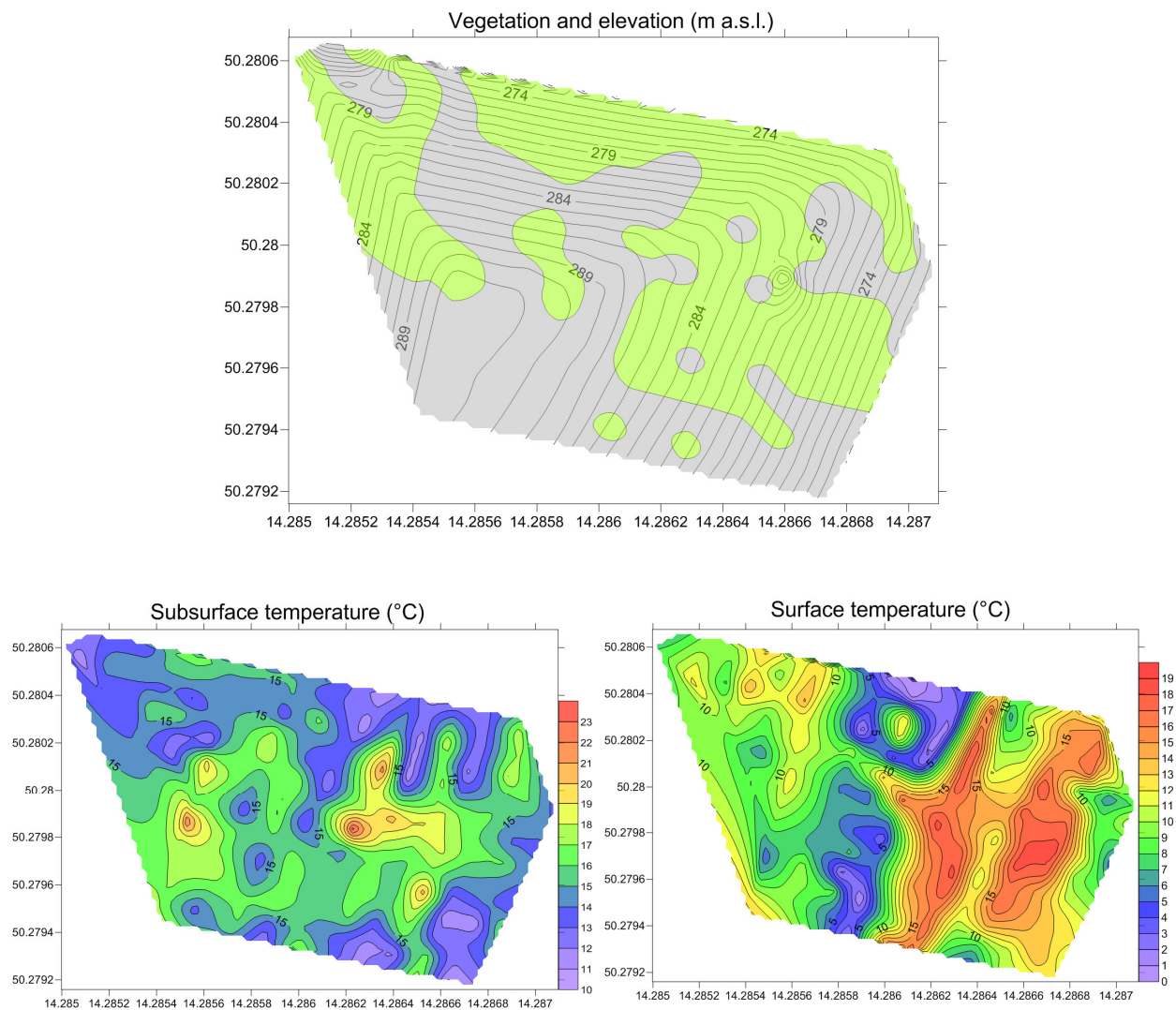


Figure 4: Úholičky landfill – results

### Uhy landfill



**Figure 5: Uhy landfill – results (note for image above: vegetation is displayed in green)**

## Conclusion

The field measurements demonstrated poor correlation between body temperature and CO<sub>2</sub> emissions on selected landfills; although there is no thermal activity. So the field monitoring is suitable method for thermal activity measurement of landfills. A weak negative dependence of the relative humidity has also been verified on the soil surface temperature, and because soil moisture is closely related to the occurrence of shrubs, we can say that the presence of vegetation influences the measured surface temperature of the landfill.

## Acknowledgements

The author thanks to the company ASA, especially to Mr. Horák, Mr. Kvapil and Mr. Kuryviál, for allowing the measurement of reclaimed parts of landfills.

## References

1. Ledererová, M., Taliga, L.: Odpadové teplo a netradičné zdroje tepla. Waste Forum, 2010, č. 4, str. 444 – 447
2. Straka, F.: Využívání skládkového plynu. Biopad – Bioplyn – Energie. České ekologické manažerské centrum, Praha, 2009
3. Vráblíková, J. et al.: Revitalizace antropogenně postižené krajiny v Podkrušnohoří – II. část. Teoretická východiska pro možnost revitalizace území modelové oblasti. Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem. Ústí nad Labem 2008
4. Doubrava, P., Jirásková, L., Petruchová, J., Roušarová, Š., Řeřicha, J., Suchánek, Z.: Metody dálkového průzkumu v projektu Národní inventarizace kontaminovaných míst (příklady využití metod dálkového průzkumu Země pro řešení environmentální problematiky v České republice). Cenia. Praha. ISBN: 978-80-85087-91-8. 2011
5. Prakash, A., Gens, R., Vekerdy, Z.: Monitoring coal fires using multi-temporal night-time thermal images in a coalfield in north-west China. International Journal of Remote Sensing, vol. 20, p. 2883 – 2888, 1999
6. Voigt, S., Tetzlaff, A., Zhang, J., Kuenzer, C., Zhukov, B., Strunz, G., Oertel, D., Roth, A., van Dijk, P., Mehl, H.: Integrating satellite remote sensing techniques for detection and analysis of uncontrolled coal seam fires in North China. International Journal of Coal Geology, vol. 59, p. 121 – 136, 2004
7. Optris – <http://www.optris.com/thermal-imager-pi160>
8. Čupr, P., Bartoš, T., Sářka, M., Klánová, J., Mikeš, O., Holoubek, I.: Soil burdens of persistent organic pollutants – their levels, fate and risks part III. Quantification of the soil burdens and related health risks in the Czech Republic. Science of the Total Environment, vol. 408, p. 486 – 494, 2004
9. Chung, U. et Yun, J.I.: Solar irradiance-corrected spatial interpolation of hourly temperature in complex terrain. Agricultural and Forest Meteorology, vol. 126, p. 129 – 139, 2004
10. Prakash, A., Schaefer, K., Witte, W.K., Collins, K., Gens, R., Goyette, M.P.: A Remote Sensing and GIS Based Investigation of a Boreal Forest Coal Fire. International Journal of Coal Geology, vol. 86, p. 79 – 86



## **Termická aktivita skládek komunálních odpadů – metody a výsledky: případová studie ve středních Čechách**

**Helena STRAKOVÁ**

Fakulta životního prostředí, Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 1176, Praha 6 - Suchbát, e-mail: [strakova@fzp.czu.cz](mailto:strakova@fzp.czu.cz)

### **Souhrn**

Skládky komunálních odpadů mohou vykazovat známky termální aktivity, jejíž příčinou bývá významné procento biologicky rozložitelného komunálního odpadu za přítomnosti vzduchu. Cílem výzkumu bylo zjistit termální aktivitu rekultivované části skládek, jaká metoda měření (terénní měření či DPZ) je nejvhodnější, dále ověřit korelace oxidu uhličitého a relativní vlhkosti půdy na teplotě a prokázat či vyvrátit vliv vegetačního krytu na teplotu tělesa skládky.

Terénní měření prokázalo závislost oxidu uhličitého na mocnosti tělesa skládky **na teplotě**, ačkoliv skládky nebyly termicky aktivní. Slabá závislost teploty na výskytu vegetačního krytu prostřednictvím relativní vlhkosti půdy se také prokázala. Zároveň bylo zjištěno, že metody dálkového průzkumu – družicové a letecké termovizní snímky – nejsou pro měření termální aktivity skládek komunálních odpadů vhodné, terénním měřením je dosaženo lepších výsledků.

**Klíčová slova:** skládky komunálních odpadů, termální aktivita, korelace

## Comparison of two yeast biosurfactants for the removal of petroleum hydrocarbons

**Marek ŠÍR<sup>a</sup>, Zuzana HONZAJKOVÁ<sup>a</sup>, Kristina TURNVALDOVÁ<sup>b</sup>, Jiří MIKEŠ<sup>b</sup>, Martin Kubař<sup>a</sup>, Radek VURM<sup>a</sup>, Juraj GRÍGEL<sup>b</sup>, Miroslav MINAŘÍK<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Institute of Chemical Technology Prague, Faculty of Environmental Technology, Technická 5, Praha 6, 166 28,

e-mail: [sirm@vscht.cz](mailto:sirm@vscht.cz)

<sup>b</sup>EPS, s.r.o., V Pastouškách 205, 686 04 Kunovice,

e-mail: [eps@epssro.cz](mailto:eps@epssro.cz)

### Summary

The aim of this paper was to produce, isolate and characterize two types of biosurfactant produced by yeasts *Yarrowia lipolytica* and *Candida bombicola* and quantify their potential for stimulated attenuation. Critical micelle concentration (CMC) and minimum surface tension (MST) were determined for both biosurfactants. CMC = 31 mg/L and MST = 40 mN/m (producer *Yarrowia lipolytica*), CMC = 83 mg/L and MST = 43 mN/m (producer *Candida bombicola*). Lower interfacial tension causes that non-polar carbon source can be easily utilized by microorganisms, thus dependence of interfacial tension between organic phase and surfactant solution was measured. Kerosene and crude oil were chosen as representatives of organic phase. Biosurfactant produced by *Yarrowia lipolytica* was found to be more effective for remediation application, because its solution decreased the interfacial tension by 80%.

**Keywords:** biosurfactant, surface tension, critical micelle concentration, interfacial tension, petroleum hydrocarbons

### Introduction

Surfactants are substances that contain both hydrophilic and hydrophobic part. Surfactants can reduce surface tension of aqueous solutions, reduce interfacial tension between immiscible liquids, stabilize emulsions, and finally increase the solubility of hydrofobic organic substances slightly soluble (or insoluble) in aqueous medium.

Synthetically produced surfactants are classified according to their hydrophilic groups. Biosurfactants are classified according chemical composition and microbial origin. Hydrophilic part is generally composed of mono-, di- or polysacharides, amino acids or peptide anions or cations. The hydrophobic part consists of saturated, unsaturated or fatty acids. The main groups of biosurfactants are glycolipids, lipopeptides and lipoproteins, phospholipids and fatty acids and polymeric surfactants.

Some representatives of biosurfactants and their producers are as follows: glycolipids are rhamnolipids (*Pseudomonas aeruginosa*), trehalolipids (*Rhodococcus erythropolis*) and sophorolipids (*Candida bombicola*, *Candida apicola*), lipopeptides such viscosin (*Pseudomonas fluorescens*) and carbohydrate-protein-lipid complexes such emulsan (*Acinetobacter* sp.)<sup>1</sup>.

An important issue in the production process is determining the optimal conditions for culture medium. There are several methods for determining of maximum production of biosurfactant. Methods were used for monitoring of the growth phase based on the relationship between growth, utilization of substrate and the production of biosurfactant. Microorganisms produce surfactants partly as a primary part of their metabolism. However, increased production occurs in the stationary phase of growth due to substrate limitation. Especially important is limitation of nitrogen and microelements<sup>2</sup>.

We can include carbon source, nitrogen source and the presence of biogenic elements among the factors affecting the production of biosurfactants. The production is also affected by environmental factor limiting growth of cells and their activity such as temperature, pH value, stirring and oxygen availability. Water soluble compounds (glucose, glycerol, mannitol, ethanol) are usually used as a carbon source. Water insoluble compounds (oils, n-alkanes, paraffin) are usually used as a second carbon source, because they form a phase boundary. The utilization of two carbon sources leads to higher yields of biosurfactants<sup>3</sup>.

Oil spreading technique is a method for determining the presence of biosurfactant in solution. Principle is as follows: 30 mL of distilled water is poured in Petri dish, 15  $\mu$ L of oil is dripped in the middle of dish, than 5 mL of sample is dripped on the oil surface. The presence of surfactant clears the zone whose diameter is measured<sup>4</sup>.

Extraction is the most suitable method for isolation of biosurfactant from culture medium. Suitable solvents are ethyl acetate, mixture of ethyl acetate and isopropanol<sup>5</sup> or mixture of chloroform and methanol<sup>6</sup>. In some cases it is possible to isolate biosurfactant using acid precipitation by addition of hydrochloric acid<sup>7</sup>.

Biosurfactants can be applied for remediation. In this case rhamnolipid surfactants are usually used. Rhamnolipids are biosurfactants produced by bacteria, which are described generally more than biosurfactants produced by yeasts. Rhamnolipids were tested for solubilization of non-polar model organic contaminants (toluene, ethylbenzene and butylbenzene)<sup>8</sup> or for solubilization of petroleum hydrocarbons<sup>9</sup>. These tests dealt with solubilization of organic substances, but did not deal with interfacial tension measurement between these phases.

## Experimental

Production of two types of biosurfactants followed these steps: Cultivation was carried out in liquid medium in Erlenmeyer flask. Flask was placed on a laboratory shaker and shaken at 120 rpm. Basic conditions are defined by the pH and temperature values of the solution. Generally, acidification of the environment occurs for yeast cultivation. Decrease of pH from 6.5 to 3 during 48 hours is typical phenomenon. Adjustment of pH by buffer solution was not applied. Yeasts are facultative anaerobic microorganisms, thus cultivation medium was aerated to prevent fermentation process. Cultivation was carried out at room temperature 20 – 25 °C. Yeast biosurfactants are usually consisted of a hydrophilic carbohydrate part and a hydrophobic chain of fatty acids. Production medium contained two different source of organic carbon – glucose and vegetable oil. Other components of the solution were yeast extract, peptone and minerals.

Isolation and purification of biosurfactant was carried out as follows: crude production medium (volume  $V = 500$  ml) was exposed to ultrasound in an ultrasonic bath PS04000A (Notus-POWERSONIC Ltd.) for 15 minutes. Subsequently, this solution was transferred into a separating funnel and extracted three times with ethyl acetate in a volume ratio of 3:1. Ethyl acetate was evaporated in a rotary vacuum evaporator RVO 64 and crude product was washed with hexane five times.

Surface tension and interfacial tension were measured using the school K6 tensiometer (Kruss GmbH). Du Noüy ring method with a platinum ring was used. Volume of  $V = 20$  ml of biosurfactant solution was used to measure the surface tension. A two-phase mixture was prepared to measure the interfacial tension. Volume of  $V = 20$  ml of non-polar substance was poured on the surface of biosurfactant solution. Interfacial tension between these two phases was determined for different concentration of biosurfactant. Kerosene and crude oil were chosen as representatives of non-polar substances.

The critical micelle concentration (CMC) was determined by the method of surface tension measurement. The principle is that surface tension of solution decrease with increasing concentration of surfactant. Surfactant micelles affect this dependence, thus turning point on the curve corresponds to the critical micelle concentration. Minimum surface tension (MST) was determined from the dependence of surface tension on the concentration of biosurfactant.

## Results and discussion

Biosurfactant of *Yarrowia lipolytica* is a white crystalline powder. Biosurfactant produced by *Candida bombicola* is a yellow-brown viscous liquid. Surfactants are completely soluble in water in concentration range from 0 – 500 mg/L. Dissolution can be accelerated by ultrasound in an ultrasonic bath.

Basic parameters of surfactants were determined. The parameters were critical micelle concentration (CMC) and minimum surface tension (MST) (Table 1). We can compare these values with values in other studies. The same type of biosurfactant had the CMC = 500 mg/L and MST = 50 mN/m<sup>10</sup> and the same yeast produced the biosurfactant with the CMC = 12 mg/L and MST = 40 mN/m in the previous study<sup>11</sup>. In the case of surfactant produced by *Candida bombicola* we can also compare its basic parameters with other. Daverey reported that CMC = 34 mg/L and MST = 59 mN/m<sup>12</sup>. In another study, authors presented lower values, while biosurfactant was produced under the same measured conditions. Specific values were CMC = 27 mg/L and MST = 34 mN/m<sup>5</sup>.

Differences between the observed values can be explained by the different culture conditions, mainly by the differences in carbon source. It can be also related with the morphology of the yeasts<sup>13</sup>. Follow-up research on this topic should be conducted.

**Table 1: Characterization of studied biosurfactants.**

Producer	Critical micelle concentration (mg/L)	Minimum surface tension (mN/m)	Maximum decrease of surface tension (%)
<i>Yarrowia lipolytica</i>	31	40	44
<i>Candida bombicola</i>	83	43	40

Remediation potential of biosurfactant is associated with its ability to reduce the interfacial tension between the organic and aqueous phases. Lower interfacial tension promotes formation of emulsions, thus non-polar carbon source can be utilized by microorganisms. Dependence of interfacial tension between organic phase and water solution on the concentration of biosurfactant was determined (detailed trend in **Figure 1** and **Figure 2**). Kerosene and crude oil were chosen as representatives of petroleum products. Dependence of interfacial tension between phases was as follows in the case of surfactant produced by *Yarrowia lipolytica*: interfacial tension decreased by 80% (kerosene/surfactant solution) and by 63 % (crude oil/surfactant solution). Dependence of interfacial tension between phases was as follows in the case of surfactant produced by *Candida bombicola*: interfacial tension decreased by 28 % (kerosene/surfactant solution) and by 25 % (crude oil/surfactant solution). Decrease in the interfacial tension was not affected by critical micelle concentration of biosurfactant. Biosurfactant produced by *Yarrowia lipolytica* was more effective in the reduction of interfacial tension.

Rate of decrease in the concentration of contaminant at the site could be determined in the following study.

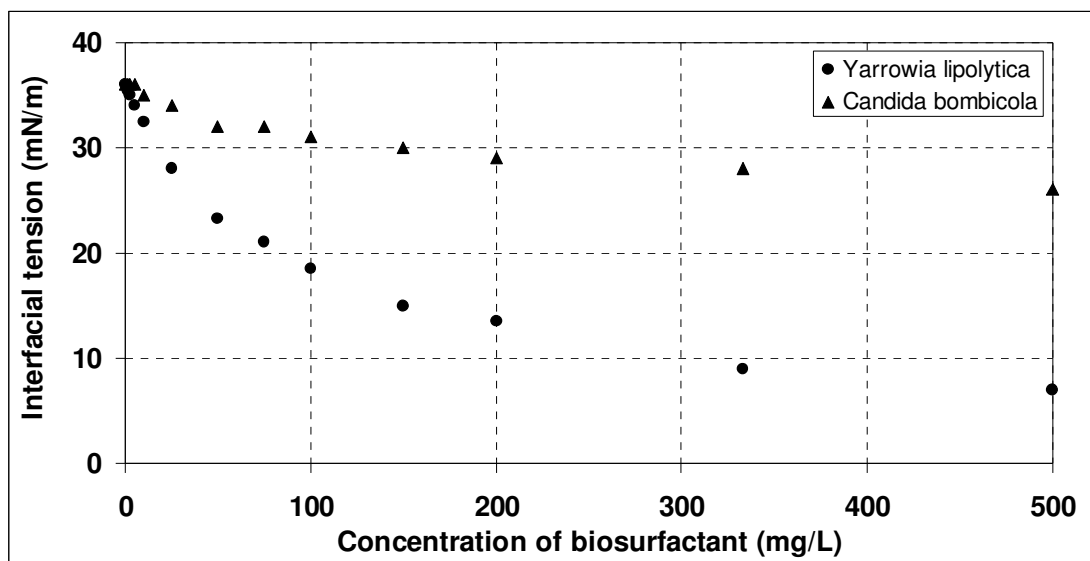


Figure 1: Dependence of interfacial tension between kerosene and biosurfactant solution.

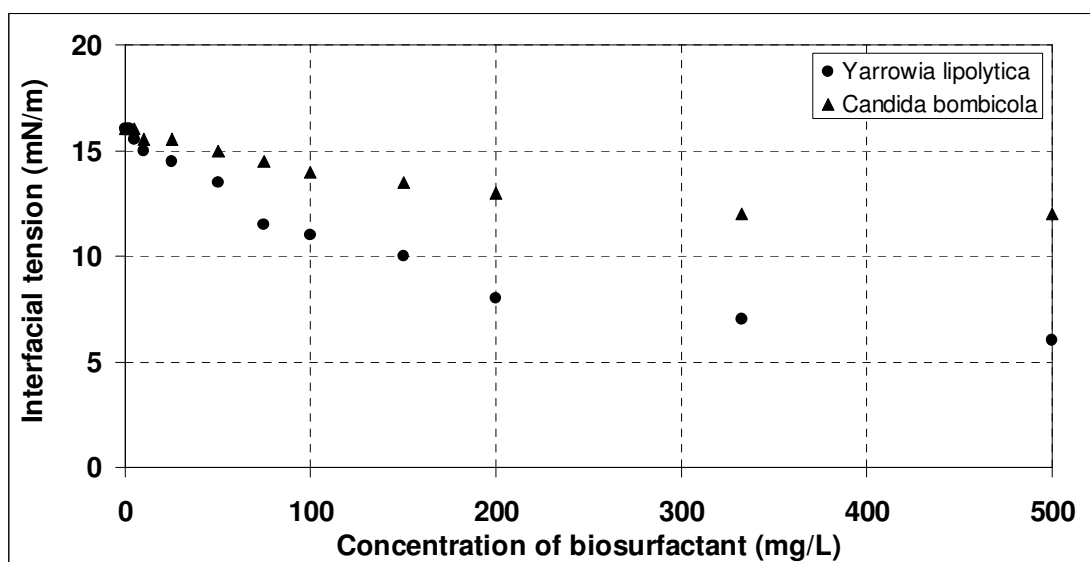


Figure 2: Dependence of interfacial tension between crude oil and biosurfactant solution.

## Conclusions

Two biosurfactants produced by yeasts *Yarrowia lipolytica* and *Candida bombicola* were isolated and characterized. Critical micelle concentration (CMC) and minimum surface tension (MST) were determined for biosurfactants. CMC = 31 mg/L and MST = 40 mN/m (producer *Yarrowia lipolytica*), CMC = 83 mg/L and MST = 43 mN/m (producer *Candida bombicola*).

Interfacial tension between organic phase and surfactant solution was determined to estimate the possibilities of contaminant removal in the environment. Lower interfacial tension promotes formation of emulsions, thus non-polar carbon source can be easily utilized by microorganisms. Kerosene and crude oil were chosen as representatives of petroleum contaminants. Interfacial tension between kerosene and

Marek ŠÍR, Zuzana HONZAJKOVÁ, Kristina TURNVALDOVÁ, Jiří MIKEŠ, Martin KUBAL, Radek VURM, Juraj GRÍGEL, Miroslav MINAŘÍK: Comparison of two yeast biosurfactants for the removal of petroleum hydrocarbons

surfactant solution decreased by 80 % in the case of biosurfactant produced by *Yarrowia lipolytica*. This surfactant was found to be more effective for remediation application than surfactant produced by *Candida bombicola*.

## Acknowledgement

This research was financially supported by TA ČR, project TA01020482.

Finacially supported from specific university research (MSMT No. 21/2011).

## Literatura

1. MULLIGAN C.N., Environmental applications for biosurfactants, *Environmental Pollution* 133, 2005, 183 – 198
2. DESAI J.D., BANATI M., Microbial production of surfactants and their commercial potential, *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 61, 1997, 47 – 64
3. RAHMAN P.K.S.M., GAPKE E., Production, characterisation and application of biosurfactant-review, *Biotechnology* 7, 2008, 360 – 370
4. TECHAOEI S., et al., Preliminary screening of biosurfactant-producing microorganisms isolated from hot spring and ganges in northern Thailand, *Sci. Tech. J.* 7, 2007, 38 – 43
5. DAVEREY A., PAKSHIRAJAN K., Sophorolipids from *Candida bombicola* using mixed hydrophilic substrates: Production, purification and characterization. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 79, 2010, 246 – 253
6. CIRIGLIANO M.C., CARMAN G.M., Purification and characterization of liposan, a bioemulsifier from *Candida lipolytica*, *Applied and environmental microbiology* 5, 1985, 846 – 850
7. SOBRINHO H.B.S. et al., Utilization of two agroindustrial by-products for the production of a surfactant by *Candida sphaerica* UCP0995, *Process Biochemistry* 43, 2008, 912 – 917
8. MCCRAY J.E. et al., Biosurfactant-enhanced solubilization of NAPL mixtures, *Journal of Contaminant Hydrology* 48, 2001, 45 – 68
9. LAI C.C et al., Biosurfactant-enhanced removal of total petroleum hydrocarbons from contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials* 167, 2009, 609 – 614
10. AMARAL P.F.F. et al., Production and characterization of a bioemulsifier from *Yarrowia lipolytica*, *Process Biochemistry* 41, 2006, 1894 – 1898
11. ŠÍR M., et al., Sanační potenciál kvasinkových biosurfaktantů, In: Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi V, Praha, 2012, 124 – 127, ISBN 978-80-86832-68-5
12. DAVEREY A., PAKSHIRAJAN K., Production, characterization, and properties of sophorolipids from the yeast *Candida bombicola* using a low-cost fermentative medium, *Applied biochemistry and biotechnology* 158, 2009, 663 – 674
13. RUIZ H.J., SENTRANDREU R., Different effectors of dimorphism in *Yarrowia lipolytica*, *Archives of Microbiology* 178, 2002, 477 – 483

## Porovnání dvou typů kvasinkových biosurfaktantů pro odstraňování ropných uhlovodíků

Marek Šír<sup>a</sup>, Zuzana HONZAJKOVÁ<sup>a</sup>, Kristina TURNVALDOVÁ<sup>b</sup>, Jiří MIKEŠ<sup>b</sup>, Martin KUBAL<sup>a</sup>, Radek VURM<sup>a</sup>, Juraj GRÍGEL<sup>b</sup>, Miroslav MINAŘÍK<sup>b</sup>

<sup>a</sup>VŠCHT Praha, Fakulta technologie ochrany prostředí, Technická 5, Praha 6, 166 28, e-mail: [sirm@vscht.cz](mailto:sirm@vscht.cz)

<sup>b</sup>EPS, s.r.o., V Pastouškách 205, 686 04 Kunovice, e-mail: [eps@epssro.cz](mailto:eps@epssro.cz)

### Souhrn

Biosurfaktanty zahrnují širokou skupinu látek převážně z řad glykolipidů, lipopeptidů, fosfolipidů, mastných kyselin a dalších látek lipidové povahy produkovaných řadou mikroorganismů. Mezi konkrétní zástupce biosurfaktantů a jejich nejvýznamnější producenty lze zařadit např. rhamnolipidy (*Pseudomonas aeruginosa*), trehalolipidy (*Arthrobacter paraffineus*, *Mycobacterium sp.*) sophorolipidy (*Candida apicola*, *Candida bombicola*), polyollipidy (*Rhodoturula glutinus*) nebo glykolipidy (*Arthrobacter sp.*).

Biosurfaktanty produkované kvasinkami se obvykle skládají z hydrofilní sacharidové části a hydrofobního řetězce mastné kyseliny. Jejich složení jim dává schopnost ovlivňovat povrchové napětí, mezifázové napětí na rozhraní organické fáze/roztoku surfaktantu a podporuje vznik emulzí. Některé typy kvasinek produkují také surfaktanty s nízkým podílem proteinů. V produkčním médiu jsou obvykle obsaženy dva zdroje uhlíku: zdroj v kultivačním roztoku (např. glukóza) a ve fázi (např. rostlinný olej).

Cílem studie bylo vyprodukovat, izolovat a charakterizovat dva typy biosurfaktantů produkovaných kvasinkami *Yarrowia lipolytica* a *Candida bombicola* a kvantifikovat jejich potenciál pro stimulovanou přirozenou atenuaci. Byly určeny jejich základní parametry (kritická micelární koncentrace a minimální povrchové napětí) a stanovena závislost mezifázového napětí v systému organická fáze/vodný roztok surfaktantu. Jako zástupci organických látek byly vybrány letecký petrolej a surová ropa.

V příspěvku nebyla zkoumána přímo solubilizace kontaminantů pomocí biosurfaktantu, ale potenciál pro odstranění kontaminantu v přirozeném prostředí. Schopnost biosurfaktantů snižovat mezifázové napětí v systému vodný roztok/nepolární látka přímo souvisí s dostupností nepolárního substrátu pro mikroorganismy a s rychlostí rozkladu dané látky.

Testy bylo zjištěno, že pro sanační aplikaci má vyšší potenciál biosurfaktant produkovaný kvasinkou *Yarrowia lipolytica*.

**Klíčová slova:** biosurfaktant, povrchové napětí, kritická micelární koncentrace, mezifázové napětí, ropné uhlovodíky

## Vliv kolísání teploty na čištění odpadních vod s extrémním obsahem dusíku

**Helena HRNČÍŘOVÁ, Pavel ŠVEHLA, Josef RADECHOVSKÝ, Lukáš PACEK, Blanka MIKULOVÁ, Jiří BALÍK**

*Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, Praha 6 – Suchdol, 165 21*

E-mail: [hrncirovah@af.czu.cz](mailto:hrncirovah@af.czu.cz); [svehla@af.czu.cz](mailto:svehla@af.czu.cz)

### Souhrn

V rámci pokusu prezentovaného v tomto příspěvku byl posuzován vliv výkyvů teploty na průběh odstraňování amoniakálního dusíku z odpadních vod silně zatížených dusíkatým znečištěním. V laboratorních podmínkách byla simulována tzv. zkrácená nitrifikace při zpracování kalové vody produkované při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu s koncentrací N-amon v rozmezí 1000 – 1400 mg/l. Reaktor se semikontinuálním průtokem nejprve pracoval dlouhodobě při konstantní teplotě 25 °C, následně byla teplota náhle snížena na hodnotu 15 °C. Po vyhodnocení provozu systému za těchto podmínek byla teplota opět nastavena na hodnotu 25 °C, při které byl systém znovu dlouhodobě provozován. Následovaly další obdobné testy směřované k vyhodnocení vlivu poklesu teploty z 25 °C na teplotu 18 °C a 16,5 °C. V další fázi experimentu byla teplota z 25 °C pozvolně snižována až na 13 °C. Po celou dobu experimentu bylo zachováno přibližně stejné objemové zatížení reaktoru amoniakálním dusíkem, které se pohybovalo okolo 0,2 kg/(m<sup>3</sup>·d). Koncentrace rozpuštěného kyslíku v reaktoru nebyla limitována a nedocházelo k regulaci hodnoty pH. Bylo zjištěno, že náhlý pokles teploty z 25 °C na 15 °C a 16,5 °C v daných podmínkách výrazně ovlivnil stabilitu procesu. Naopak pokles teploty z 25 °C na 18 °C za podmínek experimentu nevedl k výrazným změnám v průběhu čištění. Dále bylo zjištěno, že při pozvolném snižování teploty z 25 °C došlo k výraznému ovlivnění stability procesu až při teplotě 13 °C. Ve všech etapách experimentu bylo dosaženo zkrácené nitrifikace, zastoupení dusitanového dusíku mezi oxidovanými formami dusíku v odtoku z reaktoru se pohybovalo mezi 81 a 98 %. Výsledky experimentů je možno použít pro optimalizaci čištění skládkových výluhů, odpadního fugátu z bioplynových stanic a dalších odpadních vod charakteristických vysokým obsahem amoniakálního dusíku.

**Klíčová slova:** odpadní vody, odstraňování dusíku, dusitany, teplota, zkrácená nitrifikace

### Úvod

Dusík je jedním z nejdůležitějších biogenních prvků, který nachází uplatnění v mnoha přírodních procesech. Jeho působení v přírodních vodách však nemusí být pouze pozitivní, ale také negativní, může způsobovat např. onemocnění zvané methemoglobinemie, přispívá také k nežádoucímu rozvoji eutrofizace vod apod.<sup>1, 2</sup> Jedním ze způsobů, jak omezit tyto a další nežádoucí vlivy, je odstraňování sloučenin dusíku z odpadních vod, přičemž optimalizace těchto postupů je stále velmi aktuální otázkou. Převažující formou dusíku v odpadních vodách je amoniakální dusík (N-amon, zahrnuje iont NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i nedisociovanou formu NH<sub>3</sub>, přičemž obě formy jsou běžnými analytickými postupy stanovovány společně), který je z těchto vod nejčastěji odstraňován biologickým postupem nitrifikace/denitrifikace. Ten spočívá v biochemické oxidaci amoniakálního dusíku na dusitany a dusičnany (nitrifikace) a v jejich následné biochemické redukci na plyný dusík (denitrifikace)<sup>1</sup>. Nitrifikace je oxidace amoniakálního dusíku ve dvou krocích. Nejprve je amoniakální dusík oxidován na dusitany (nitritace), což je zabezpečeno např. bakteriemi rodu *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosospira*, *Nitrosocystis*, *Nitrosovibrio* a *Nitrosolobus*<sup>1, 3</sup>. Tyto organismy



jsou v anglicky psané literatuře souhrnně označovány jako AOB, tedy Ammonia Oxidising Bacteria<sup>4</sup>. Poté jsou dusitany oxidovány na dusičnany (nitrate), tento proces zajišťují např. bakterie rodů *Nitrobacter*, *Nitrocystis*, *Nitrospina*, *Nitrospira* a *Nitrococcus*<sup>1, 3</sup>, jež jsou označovány jako NOB, tedy Nitrite Oxidising Bacteria<sup>4</sup>. V některých případech je zpracování odpadní vody postupem nitrifikace/denitrifikace komplikováno složením čištěné vody, problémem jsou zvláště odpadní vody s extrémním obsahem N-amon a současně s nízkým koncentračním poměrem CHSK/N.

V současnosti jsou proto vyvíjeny rovněž netradiční biologické metody založené na cíleně vyvolávané akumulaci dusitanů, které bývají výhodné především z ekonomického hlediska. Mezi tyto nové postupy patří např. proces nitritace/denitritace a děj spočívající v kombinaci nitritace části N-amon obsaženého v čištěné vodě s procesem deamonifikace. Postup nitritace/denitritace využívá faktu, že za určitých podmínek je možné zastavit oxidaci N-amon na dusitanovém stupni. Při ideálně provozovaném procesu nitritace/denitritace lze v průběhu nitritace uspořit až 25 % kyslíku ve srovnání s nitrifikací a při denitritaci může být uspořeno až 40 % organického substrátu oproti denitrifikaci, proces je rychlejší a objem narostlé biomasy je menší<sup>5, 6</sup>. Další netradiční biologickou metodou je deamonifikace, jejímž principem je biochemická oxidačně-redukční reakce mezi amonným a dusitanovým iontem, při níž vzniká elementární dusík<sup>7</sup>.

Tyto netradiční biologické metody jsou podmíněny realizací tzv. zkrácené nitrifikace (resp. nitritace, přičemž konečným produktem nitrifikace se stávají dusitany) a v praxi jsou aplikovány nejčastěji pro oddělené čištění kalové vody vzniklé při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu<sup>8</sup>. Nacházejí však uplatnění i při odstraňování dusíkatých sloučenin ze skládkového výluhu<sup>9</sup>, specifických typů průmyslových odpadních vod s vysokým obsahem N-amon<sup>10</sup> atd. V úvahu připadá také jejich aplikace v případech odstraňování sloučenin dusíku z fugátu vznikajícího při provozu bioplynových stanic (BPS) v případech, ve kterých není z různých důvodů (obsah toxických sloučenin, poloha BPS atd.) možno využít fugát v zemědělství. Při provozu BPS mohou být využity také v případech, kdy v důsledku recirkulace fugátu za účelem snižování sušiny vstupních surovin hrozí zvýšení koncentrace N-amon ve fermentoru na hodnoty způsobující inhibici anaerobních rozkladných procesů<sup>11</sup>.

Hromadění dusitanů při nitrifikaci, které je základem výše uvedených metod, může být cíleně vyvoláno různými zásahy do nitrifikačního systému vedoucími k potlačení funkce NOB při zachování funkce AOB. AOB a NOB mají odlišné nároky na podmínky prostředí a NOB jsou obecně na tyto podmínky citlivější a jejich rychlost růstu je za určitých podmínek nižší. Cílem je získat biomasu, v níž budou AOB převládat nad NOB, respektive biomasu, v níž bude aktivita AOB výrazně převyšovat aktivitu NOB. Důležitými faktory, pomocí kterých lze nitrifikaci zastavit ve fázi dusitanů, jsou např. snížená koncentrace rozpuštěného kyslíku<sup>10, 12</sup> či nízké stáří kalu<sup>13</sup>. Zkrácené nitrifikace se úspěšně dosahuje v reaktorech se semikontinuálním průtokem (SBR systémy – Sequencing Batch Reactor), protože je u nich možné regulovat délku oxické fáze v závislosti na průběhu procesu a lze v nich také významněji využít inhibičního vlivu FA (Free Ammonia – volný amoniak) a FNA (Free Nitrous Acid – volná kyselina dusitá)<sup>4, 14</sup>.

Významným faktorem, který ovlivňuje nitrifikaci, je teplota. Nitrifikační organismy jsou obecně na teplotu velice citlivé, jejich teplotní optima se pohybují v rozmezí 28 až 32 °C. Udává se, že s poklesem teploty o 10 °C se rychlost nitrifikace sníží přibližně na polovinu<sup>1</sup>. Zároveň se udává, že vyšší teploty napomáhají akumulaci dusitanů<sup>15</sup>, konkrétní hodnoty se však u jednotlivých autorů liší. Např. Hao et al. (2002)<sup>16</sup> uvádějí, že při teplotách vyšších než 20 °C rostou rychleji AOB než NOB a u teplot nižších než 20 °C je tomu naopak.

Jedním z problémů limitujících aplikovatelnost zkrácené nitrifikace při čištění odpadních vod je právě značná citlivost AOB na teplotu prostředí. Ta v systémech bez řízené regulace teploty může silně ovlivňovat výkonnost čistícího zařízení. Případné vyhřívání reaktoru významně zhoršuje ekonomiku procesu. Proto se jeví jako účelné hledat varianty umožňující proces realizovat bez regulace teploty<sup>17, 18</sup>. V takovém případě je ale nutno počítat s kolísáním teploty v reaktoru v závislosti na teplotě vzduchu (střídání ročních období atd.). Pokud nebude teplota regulována, je potřeba před instalací každého biologického reaktoru vyhodnotit za daných konkrétních podmínek vliv různě intenzivních teplotních výkyvů na stabilitu procesu.

V rámci tohoto výzkumu byl proto posuzován vliv náhlého i pozvolného snížení teploty na průběh zkrácené nitrifikace při čištění odpadní vody s extrémním obsahem N-amon.

## Experimentální část

Laboratorní model s biomasou v suspenzi byl tvořen nitrifikačním reaktorem o pracovním objemu 0,75 l, byl zhotoven z plexiskla a umístěn v termostátované skříni s cílem zajistit požadovanou teplotu. V reaktoru byla zpracovávána kalová voda vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu na ÚČOV v Praze s koncentrací N-amon v rozmezí 1000 – 1400 mg/l. Do reaktoru byla kalová voda přiváděna pomocí peristaltických čerpadel silikonovými hadičkami. Vzduchování bylo zajištěno s využitím akvaristického vzduchovacího motorku. Systém byl provozován na principu semikontinuálního průtoku v režimu SBR při 2 cyklech za den. Délka jednoho cyklu činila 12 hodin, přičemž každý cyklus se skládal z následujících fází, které se cyklicky opakovaly: přítok kalové vody do reaktoru (cca 10 minut) – pracovní fáze o délce 11 hodin 20 minut, kdy byl objem reaktoru provzdušňován – sedimentace trvající 20 minut – odtok vyčištěné vody z reaktoru (cca 10 minut). Právě provoz systému v režimu SBR byl na základě výsledků dřívějších testů<sup>17</sup> zvolen pro experimenty realizované v rámci tohoto příspěvku jako hlavní faktor umožňující zastavení nitrifikace na dusitanovém stupni.

Experiment probíhal v laboratoři KAVR ČZU v Praze od listopadu 2011 do prosince 2012, během této doby byla několikrát náhle změněna teplota v systému (etapy 1 – 7). V poslední etapě pokusu (8) byla teplota z 25 °C snižována postupně až na 13 °C.

Harmonogram teplotních změn během celého experimentu je zachycen v **tabulce 1**:

**Tabulka 1: Harmonogram změn teploty během experimentu**

Období	Etapa pokusu	Dny od počátku pokusu	Teplota [°C]
24. 11. 2011 – 7. 12. 2011	1	0 – 13	25
8. 12. 2011 – 9. 1. 2012	2	14 – 46	15
10. 1. 2012 – 13. 5. 2012	3	47 – 171	25
14. 5. 2012 – 3. 6. 2012	4	172 – 192	18
4. 6. 2012 – 9. 7. 2012	5	193 – 228	25
10. 7. 2012 – 26. 8. 2012	6	229 – 276	16,5
27. 8. 2012 – 18. 11. 2012	7	277 – 360	25
19. 11. 2012 – 20. 12. 2012	8	361 – 392	snižována postupně z 25 °C na 13 °C

Po celou dobu experimentu bylo zachováno přibližně stejné objemové zatížení reaktoru amoniakálním dusíkem ( $B_{V_{N\text{-amon}}}$ ), které se pohybovalo okolo 0,2 kg/m<sup>3</sup>·d. Nedochovalo k regulaci hodnoty pH. Koncentrace rozpuštěného kyslíku v reaktoru nebyla limitována, na začátku cyklu byla průměrně 6,13 mg/l, na konci cyklu průměrně 7,71 mg/l, cílem bylo s jistotou vyloučit vliv tohoto faktoru na zastavení nitrifikace na dusitanovém stupni. V reálných podmínkách na čistírně odpadních vod by byla koncentrace rozpuštěného kyslíku samozřejmě udržována na nižších hodnotách.

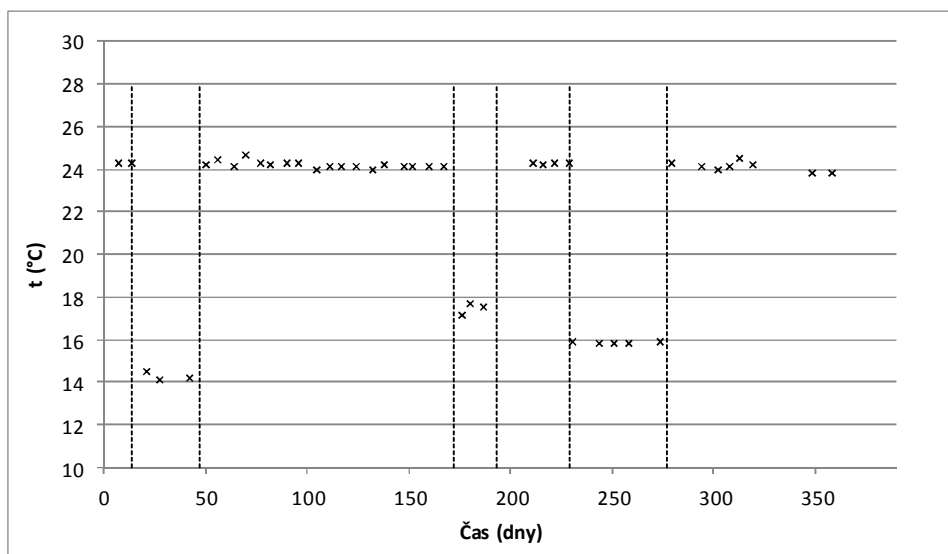
Ve sledovaném systému bylo pravidelně prováděno spektrofotometrické měření koncentrací jednotlivých forem dusíku (N-amon, N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) dle Horákové a kol. (2003)<sup>19</sup>. Byla zaznamenávána také hodnota pH a koncentrace rozpuštěného kyslíku před koncem a po začátku aerace (tedy na konci a na začátku cyklu SBR). Požadovaná teplota byla nastavena s využitím regulačního systému, který je součástí vybavení termostátované skříně. Ke stanovení hodnoty pH, teploty a koncentrace rozpuštěného kyslíku byly využity sondy firmy WTW.

Stabilita zkrácené nitrifikace v jednotlivých etapách pokusu byla hodnocena zejména podle hodnoty pH v reaktoru, koncentrace sloučenin dusíku na odtoku ze systému a účinnosti odstranění N-amon.

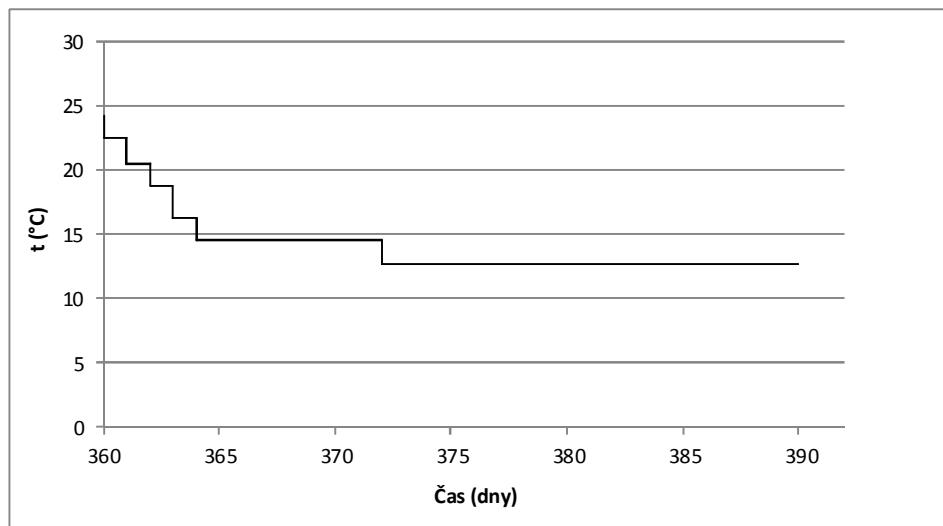
## Výsledky a diskuse

### Reálná hodnota teploty během experimentů

Teplota naměřená v reaktoru v 1. – 7. etapě experimentu je zaznamenána na **obrázku 1**. Průběh změn teploty v 8. etapě je možno nalézt na **obrázku 2**, pro větší přehlednost byly v rámci této etapy pro jednotlivá období s určitou teplotou vypočítány průměrné hodnoty teploty v reaktoru. Z výsledných hodnot je zřejmé, že reálně naměřené hodnoty jsou ve všech etapách provozu reaktoru dlouhodobě o cca 1 °C nižší než hodnoty nastavené v paměti termostatované skříně.



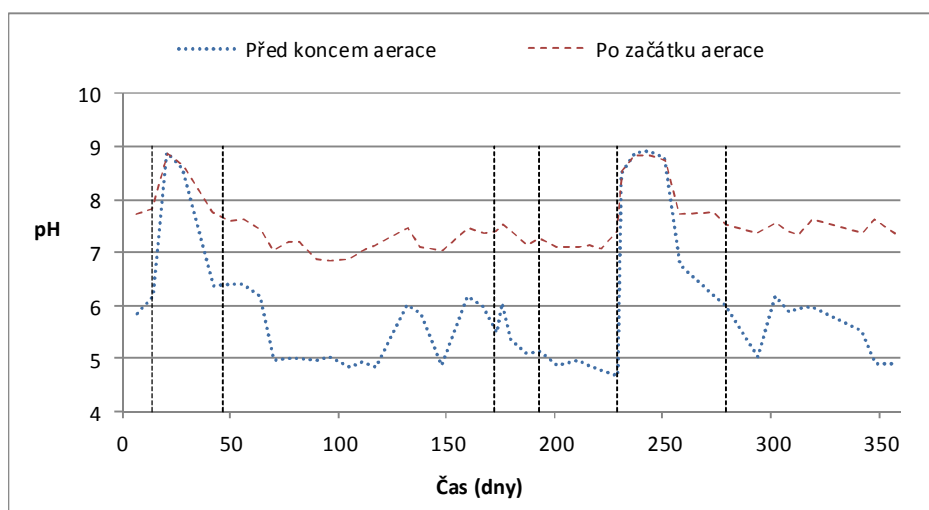
**Obrázek 1: Teplota naměřená v reaktoru během 1. – 7. etapy experimentu**



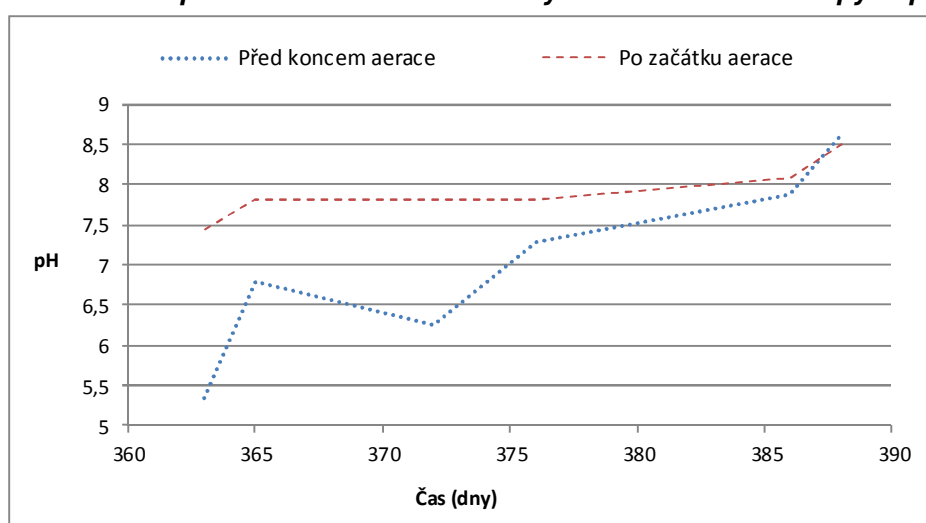
**Obrázek 2: Teplotní změny v reaktoru během 8. etapy experimentu**

## Hodnota pH v reaktoru

Během provozu reaktoru při teplotě 25 °C (etapa 1, 3, 5 a 7) byla v reaktoru na začátku cyklu měřena hodnota pH mezi 6,9 a 7,9 a na konci cyklu mezi 4,7 a 6,5. Poměrně velký rozdíl v hodnotě pH na počátku a na konci cyklu je způsobem okyselením prostředí, ke kterému dochází při nitrificaci<sup>1</sup>. Po náhlém snížení teploty z 25 °C na 15 °C (realizovaném 14. den experimentu, tedy v rámci etapy 2) a 16,5 °C (229. den experimentu, první měření provedeno 231. den, etapa 6) se hodnoty pH na začátku i na konci cyklu pohybovaly okolo 9 a teprve postupně (cca po 3 týdnech) se začaly obě hodnoty opět odlišovat. To svědčí o snížení stability procesu a jeho postupném návratu k původní intenzitě. Při snížení teploty z 25 °C na 18 °C (172. den experimentu, etapa 4) tento jev pozorován nebyl. Při pozvolném snižování teploty z 25 °C (etapa 8) se hodnoty pH na začátku cyklu pohybovaly mezi 7,5 a 8, na konci cyklu mezi 5,5 a 7,5, teprve po snížení teploty na 13 °C (382. den) bylo pozorováno postupné sjednocení pH na začátku a na konci cyklu na hodnotách okolo 8,5. Při teplotě okolo 15 °C tedy ještě byly pozorovány rozdíly v hodnotách pH na začátku (7,8 – 7,9) a na konci cyklu (7 – 7,2). Průběh hodnot pH během celého pokusu dokládají grafy uvedené na **obrázcích 3 a 4**:



**Obrázek 3: Hodnota pH na začátku a na konci cyklu během 1. – 7. etapy experimentu**

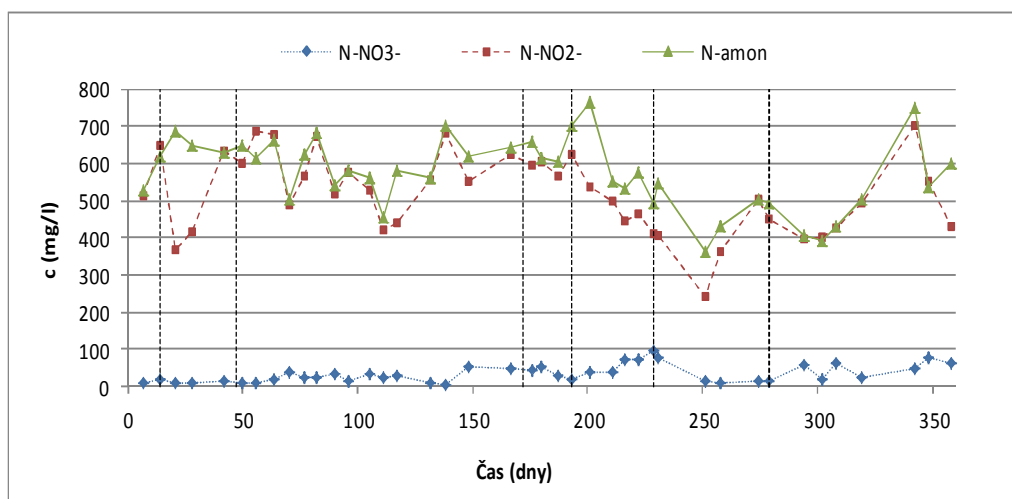


**Obrázek 4: Hodnota pH na začátku a na konci cyklu během 8. etapy experimentu**

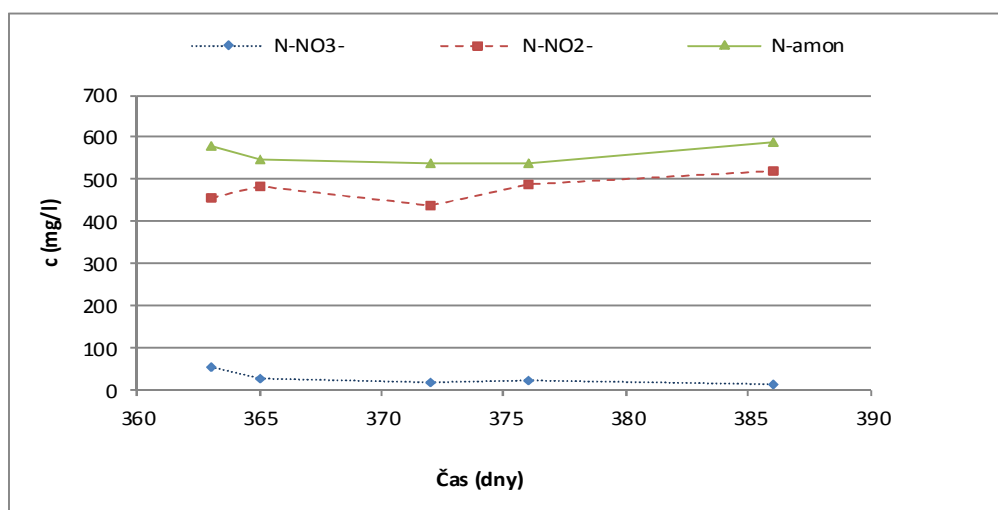
## Koncentrace sloučenin dusíku v odtoku z reaktoru

Zastoupení jednotlivých forem dusíku ve vodě vystupující z reaktoru dokládají **obrázky 5 a 6**. Množství dusitanů se během pokusu pohybovalo mezi 230 a 680 mg/l. Nejnižší hodnoty byly zaznamenány po snížení teploty v etapách 2 a 6 (snížení na 15 a 16,5 °C). V dalším průběhu etap 2 a 6 se množství dusitanů ve výstupu postupně zvyšovalo. Přestože rozdíly v koncentracích dusitanového dusíku v některých dnech etapy 3 při 25 °C (den 111 a 124) nejsou například ve srovnání s koncentrací zaznamenanou v etapě 2 (snížení teploty na 15 °C) či při postupném snižování teploty až na 13 °C v etapě 8 nikterak markantní, je z **obrázků 5 a 6** zřejmé, že poměrně významně se v těchto fázích provozu reaktoru lišil poměr koncentrace dusitanového a amoniakálního dusíku (při teplotě 25 °C byl jejich poměr cca 1:1, po snížení teploty na 16,5 °C se zvýšil na 1:1,5, po snížení teploty na 15 °C se zvýšil dokonce až na 1:1,8, při postupném snižování teploty v 8. etapě byl jejich poměr cca 1:1,2).

Zastoupení dusitanů mezi oxidovanými formami se pohybovalo během celého experimentu mezi 81 a 98 %, což svědčí o účinné a dlouhodobé restrikci činnosti NOB. Vzhledem k stabilně nízkému zastoupení dusičnanového dusíku ve výstupu lze učinit závěr, že se podařilo dosáhnout zkrácené nitrifikace po celou dobu experimentu. Ani v etapách provozu při nízkých teplotách nebyl pozorován významný nárůst zastoupení dusičnanového dusíku ve výstupu, přestože v literatuře se zpravidla uvádí, že akumulace dusitanů je podpořena vyšší hodnotou teploty<sup>20</sup>. To je patrně dáno tím, že v podmínkách našeho experimentu byl inhibiční vliv FA a FNA podpořený provozem systému v režimu SBR natolik silný, že činnost NOB byla potlačena i při relativně nízkých hodnotách teploty.



**Obrázek 5: Zastoupení jednotlivých forem dusíku ve vodě vystupující z reaktoru v 1. – 7. etapě experimentu**



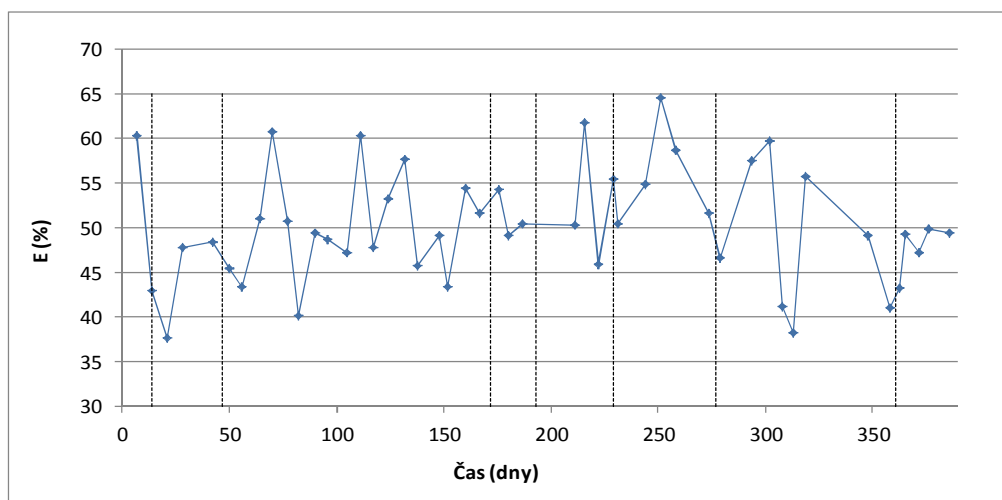
**Obrázek 6: Zastoupení jednotlivých forem dusíku ve vodě vystupující z reaktoru v 8. etapě experimentu**

Pokud hodnotíme stabilitu procesu zkrácené nitrifikace podle koncentrace sloučenin dusíku v odtoku z reaktoru, negativní dopad na průběh procesu mělo zejména radikální snížení teploty na 15 a 16,5 °C, po radikálním snížení teploty na 18 °C k žádné výrazné změně nedošlo. Menší vliv mělo z tohoto pohledu postupné snížení teploty až na 13 °C. V zásadě je tedy možno konstatovat, že na základě zastoupení jednotlivých forem dusíku v odtoku z reaktoru jsme dospěli k podobným závěrům jako v případě posuzování stability procesu podle pH v reaktoru.

### Účinnost odstranění N-amon

Účinnost odstranění amoniakálního dusíku se během celého pokusu pohybovala mezi 38 a 65 % (**obrázek 7**). Tyto hodnoty jsou na první pohled poměrně nízké, nicméně maximální dosažitelná účinnost odstranění N-amon je za daných podmínek limitována složením čištěné vody, přesněji její kyselinovou neutralizační kapacitou. Je možno ji zvýšit až k hodnotám blízcím se 100 % dávkováním alkalických činidel<sup>21</sup>. To však v rámci popsaných testů nebylo za účelem minimalizace vnějších zásahů do biologického procesu realizováno.

Nejnižší účinnost byla zaznamenána na začátku etapy 2 (38 %), tedy po snížení teploty na 15 °C. Rozdíl však nebyl ve srovnání s ostatními etapami pokusu nijak dramatický. Tato skutečnost by se dala vysvětlit vyšší hodnotou pH v etapách 2, 6 a 8, kdy docházelo k vystripování části amoniakálního dusíku z reaktoru<sup>2</sup>. N-amon byl tedy sice z reaktoru odstraněn, nikoliv však biologickou cestou. Proto se posuzování stability procesu zkrácené nitrifikace podle účinnosti odstranění N-amon jeví jako nepříliš objektivní.



Obrázek 7: Účinnost odstranění N-amon během 1. – 8. etapy experimentu

### Celkové zhodnocení výsledků a potenciální možnosti jejich využití

Problematice zkrácené nitrifikace jako variantě čištění odpadních vod s vysokou koncentrací dusíkatého znečištění již byla v literatuře věnována poměrně velká pozornost (viz kapitola úvod). Drtivá většina experimentů zaměřených na studium zkrácené nitrifikace, která byla dosud provedena v laboratorních i provozních podmínkách, však probíhala při konstantní teplotě. Průběhu klasického postupu nitrifikace/denitrifikace ve skládkovém výluhu s vysokou koncentrací N-amon při teplotě snižující se postupně z 20 °C na 10 °C se věnovali Iliés and Mavinic (2001)<sup>22</sup>. Výrazné ovlivnění procesu zaznamenali až při teplotě okolo 10 °C.

Poznatky prezentované v rámci tohoto příspěvku mohou být přínosné pro optimalizaci provozu reaktorů využívajících zkrácenou nitrifikaci (popřípadě i klasickou nitrifikaci) při čištění odpadních vod s extrémně vysokým obsahem N-amon v podmínkách bez řízené regulace teploty. Testy byly provedeny s kalovou vodou, nicméně oblast použití zkrácené nitrifikace jako předstupu pro zkrácenou denitrifikaci (resp. denitrificaci) či deamonifikaci je podstatně širší (skládkový výluh, odpadní fugát z bioplynových stanic, specifické průmyslové odpadní vody atd.)<sup>6</sup>. Námětem pro další výzkum je proto také posouzení teplotní citlivosti systému denitrifikace v daných podmínkách. Obecně je ale denitrifikace ve srovnání s nitrifikací považována za teplotně méně citlivou<sup>1</sup> a v tomto směru není nutno počítat s většími problémy. O procesu deamonifikace je naopak známo, že je teplotně velice citlivý a při nižších teplotách je možno předpokládat radikální zpomalení procesu<sup>7, 23</sup>.

Je pochopitelné, že na základě popsaných testů není možno striktně určit hraniční intenzity výkyvů, které budou pro systém únosné. To bude silně ovlivněno konkrétními podmínkami (zatížení systému, složení čištěné vody a zastoupení různých skupin organismů ve směsné kultuře odpovědné za čistící proces, použitá technologie čištění atd.), nicméně rámcovou představu o náchylnosti systému zkrácené nitrifikace vůči nestabilitě teploty tento příspěvek jistě přináší. Záměrem autorů je v experimentech pokračovat a v nejbližší době studovat zejména vliv zatížení systému zkrácené nitrifikace amoniakálním dusíkem na teplotní citlivost procesu.

Velice důležitým faktorem ovlivňujícím konkrétní hodnoty teploty dosahované v biologickém reaktoru je pochopitelně teplota surové vody, kterou je potřeba čistit. Například při zpracování fugátu z BPS je možno využít (podobně jako v případě kalové vody) vysokou teplotu tohoto materiálu danou provozem anaerobních reaktorů v mesofilních (popřípadě dokonce termofilních) podmínkách. K teplotním výkyvům při čištění těchto vod by v závislosti na ročním období a na změnách počasí pochopitelně docházelo, nicméně teplotní minima v reaktoru by neměla být extrémně nízká.

## Závěr

V rámci výzkumu bylo zjištěno, že náhlý pokles teploty z 25 °C na 15 °C a 16,5 °C v daných podmínkách výrazně ovlivnil stabilitu zkrácené nitrifikace při biologickém čištění odpadní vody s extrémním obsahem N-amon. Naopak pokles teploty z 25 °C na 18 °C za podmínek experimentu nevedl k výrazným změnám v průběhu procesu. Dále bylo zjištěno, že při postupném poklesu teploty z 25 °C byla stabilita procesu výrazně ovlivněna až při snížení teploty na 13 °C. Výsledky provedených experimentů jasně naznačují, že radikální pokles teploty při biologickém čištění odpadních vod s extrémním obsahem N-amon s využitím procesu zkrácené nitrifikace může významně narušit stabilitu procesu. Na druhou stranu okamžitý pokles teploty o 7 °C v daných podmínkách systém prakticky vůbec neovlivnil a při postupném snižování teploty byl systém stabilní až do snížení teploty na 13 °C. Ukázalo se tedy, že za daných podmínek není nutno při čistícím procesu udržovat konstantní teplotu a systém pracuje spolehlivě i při relativně nízkých teplotách. Zdá se proto reálné provozovat biologické čištění odpadní vody s extrémně vysokou koncentrací N-amon na principu zkrácené nitrifikace i při teplotě, která bude v určitém rozmezí kolísat.

## Poděkování

Příspěvek byl vypracován v rámci řešení projektů podporovaných Celouniverzitní grantovou agenturou ČZU v Praze, registrační čísla projektů 20122022 a 20132012. Autoři děkují poskytovateli dotace za finanční podporu výzkumu.

## Seznam literatury

1. Chudoba J., Dohányos M., Wanner J.: *Biologické čištění odpadních vod*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1991.
2. Pitter P.: *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT, Praha 2009.
3. Ahn Y. - H.: *Process. Biochem.* 8, 1709 (2006).
4. Blackburne R., Yuan Z., Keller J.: *Water Res.* 8 – 9, 2166 (2008).
5. Turk O., Mavinic D. S.: *Journal WPCF* 8, 1440 (1989).
6. Abelling U., Seyfried C. F.: *Water Sci. Technol.* 5 – 6, 1007 (1992).
7. Mulder A., van de Graaf A. A., Robertson L. A., Kuenen J. G.: *FEMS Microbiol. Ecol.* 3, 177 (1995).
8. Hellinga C., Schellen A. A. J. C., Mulder J. W., van Loosdrecht M. C. M., Heijnen J. J.: *Water Sci. Technol.* 9, 135 (1998).
9. Kulikowska D.: *Braz. J. Chem. Eng.* 2, 211 (2012).
10. Ruiz G., Jeison D., Chamy R.: *Water Res.* 6, 1371 (2003).
11. [http://www.bioplyn.cz/at\\_suroviny.htm](http://www.bioplyn.cz/at_suroviny.htm), staženo 29. 1. 2013.
12. Jianlong W., Ning Y.: *Process. Biochem.* 10, 1223 (2004).
13. Pollice A., Tandoi V., Lestingi C.: *Water Res.* 10, 2541 (2002).
14. Pambrun V., Paul L., Spérandio M.: *Chem. Eng. Process.* 3, 323 (2008).
15. Kim J. – H., Guo X., Park H. – S.: *Process. Biochem.* 2, 154 (2008).
16. Hao X., Heijnen J. J., van Loosdrecht M. C. M.: *Water Res.* 19, 4839 (2002).
17. Radechovský J., Švehla P., Bartáček J., Vacková L., Stryjová H., Pacek L., Balík J., Vašák F., Hrnčířová H.: *Voda 2011, Poděbrady 19. – 21. října 2011*, Sborník přednášek (Wanner J., Dvořák L., Gómez M., eds.), str. 241. Tribun EU, Brno 2011.
18. Rodríguez D. C., Pino N., Peñuela G.: *Bioresource Technol.* 3, 2316 (2011).
19. Horáková, M., et al.: *Analytika vody*. Vydavatelství VŠCHT, Praha 2003.
20. Anthonisen A. C., Loehr R. C., Prakasam T. B. S., Srinath E. G.: *J. Water Poll. Contr. Fed.* 5, 835 (1976).



Helena HRNČÍŘOVÁ, Pavel ŠVEHLA, Josef RADECHOVSKÝ, Lukáš PACEK, Blanka MIKULOVÁ, Jiří BALÍK: Vliv kolísání teploty na čištění odpadních vod s extrémním obsahem dusíku

21. Švehla P., Jeníček P.: *Odpadové vody 2004, Tatranské Zruby, 20. – 22. októbora 2004*, Sborník přednášek (Bodík I., Hutňan M., eds.), str. 175, AČE SR, Nitra 2004.
22. Iliés P., Mavinic D. S.: *Water Res.* 8, 2065 (2001).
23. Jetten M. S. M., Wagner M., Fuerst J., van Loosdrecht M., Kuenen G., Strous M.: *Curr. Opin. Biotech.* 3, 283 (2001).

## The Influence of Temperature Fluctuation on the Treatment of Wastewater with Extreme Nitrogen Content

Helena HRNČÍŘOVÁ, Pavel ŠVEHLA, Josef RADECHOVSKÝ, Lukáš PACEK, Blanka MIKULOVÁ, Jiří BALÍK

The Department of Agroenvironmental Chemistry and Plant Nutrition, the Faculty of Agrobiolgy, Food and Natural Resources, CULS in Prague, Kamýcká 129, Prague 6 - Suchdol, 165 21, e-mail: [hrcirovah@af.czu.cz](mailto:hrcirovah@af.czu.cz), [svehla@af.czu.cz](mailto:svehla@af.czu.cz)

### Summary

In this experiment the influence of temperature fluctuations on removal of ammonia nitrogen (N-ammon) from wastewater with high N-ammon concentration was investigated. The short-cut nitrification in sequencing batch reactor was simulated under laboratory conditions. The reject water with N-ammon concentration in the range of 1000 – 1400 mg/l was used. The reactor initially worked at a constant temperature of 25 °C, than the temperature was reduced to 15 °C. After evaluation of the nitrification process under these conditions the temperature was again set to 25 °C. The tests were focused on the evaluation the effect of temperature drop from 25 °C to 18 °C and 16, 5 °C. In the next stage of the experiment the temperature was reduced gradually from 25 to 13 °C. The concentration of dissolved oxygen in the reactor was not be limited, pH value was not be regulated. It was found that the decrease in temperature from 25 °C to 15 °C and 16.5 °C affected the stability of the process, but a drop in temperature from 25 °C to 18 °C did not lead to significant changes in the process. It was also found that during gradual reduction of temperature the process stability was significantly affected at a temperature of 13 °C. In all stages of the experiment the short-cut nitrification was achieved, the nitrite accumulation ratio was between 81 a 98 %. The results of experiments can be used to optimize the treatment of landfill leachate, wastewater from biogas stations and other wastewater with high N-ammon concentration.

**Keywords:** wastewater, nitrogen removal, nitrites, temperature, short-cut nitrification

## Srážení struvitu pro recyklaci nutrientů z odpadních vod: Vliv pH a kinetika procesu v modelových systémech

Ondřej LHOTSKÝ, Luboš ZÁPOTOCKÝ, Marek ŠVÁB, Tereza HUDCOVÁ

Dekonta, a.s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy,

e-mail: [lhotsky@dekonta.cz](mailto:lhotsky@dekonta.cz)

### Souhrn

V první části příspěvku jsou shrnuty výhody vyplývající z využití srážení hexahydrátu fosforečnanu hořečnato-amonného (struvitu) pro čištění odpadních vod s vysokými koncentracemi nutrientů a literární informace o minerálu struvitu a jeho srážení.

Experimentální část popisuje testy provedené v systému chlorid hořečnatý-chlorid amonný-dihydrogen fosforečnan sodný-hydroxid sodný v demineralizované vodě. Testy byly zaměřeny jednak na nalezení optimální hodnoty pH pro srážení struvitu a zároveň také na posouzení kinetiky srážení. Provedeny byly také základní modelové výpočty v systému the Geochemist's Workbench.

**Klíčová slova:** Struvit, recyklace nutrientů, optimální pH, kinetika srážení

### Úvod

Zvýšené zatížení povrchových vod nutrienty, především fosforem a dusíkem, vede k negativním změnám vodního ekosystému, a v důsledku také ke snížení kvality těchto vod omezující jejich využitelnost. Ačkoli existují postupy pro odstranění nutrientů přímo z povrchových vod, je jejich využití značně nákladné a v mnoha případech také neúčinné. Proto je vždy vhodnější vstup nutrientů do povrchových vod zamezit.

V případě fosforu je vhodné hledat takové technologie, které sniží množství fosforu vstupující do povrchových vod a zároveň umožní jeho maximální recyklaci. Přírodní zdroje fosforu jsou značně omezené a v budoucnu hrozí jejich nedostatek. Zásoby fosfátových hornin, které jsou surovinou pro výrobu hnojiv s obsahem fosforu, budou dle americké geologické služby vyčerpány za 75 až 100 let.<sup>1</sup> Fosfor se ztrácí z koloběhu živin, neboť je vymýván do povrchových a podzemních vod, se kterými je unášen do moří, kde dochází k jeho srážení v podobě nerozpustných fosforečnanů, které se ukládají v hlubinných sedimentech.

Současné postupy odstraňování fosforu z odpadních vod jsou založeny buď na jeho inkorporaci do biomasy (aktivovaného kalu či rostlinné biomasy) nebo na jeho vysrážení v podobě nerozpustných sloučenin. Nevýhodou prvního postupu je jeho omezená účinnost. Nevýhodou druhého je velký obsah nečistot v separovaném kalu a nutnost dalšího zpracování kalu, pokud má být dále využíván.

Jedním z nově se prosazujících postupů, který umožňuje snížit zatížení povrchových i podzemních vod nutrienty, je srážení fosforečnanů a amoniakálního dusíku z odpadních vod ve formě fosforečnanu hořečnato-amonného – struvitu ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Přínos takového přístupu je dvojnásobný. Jednak je pomocí něho možné odstranit nutrienty z odpadních vod s poměrně vysokou účinností a zároveň použití struvitu jako hnojiva omezuje splach nutrientů ze zemědělsky obdělávané půdy. Struvit je totiž relativně málo rozpustný, fosforečnan a amoniakální dusík se z něj uvolňují pomalu v množstvích, která jsou rychle zpracována rostlinami a nedochází tak k jejich migraci do vod.

V současné době již existují komerčně dostupné reaktory pro srážení struvitu na velkých čistírnách odpadních vod, jejichž produktem je certifikované hnojivo. Pro malé zdroje odpadních vod, zejména pak vod ze zemědělství, byly navrženy a testovány různorodé postupy založené na srážení struvitu, nicméně jejich praktickému využití brání především ekonomické důvody.

Základní informace o procesu srážení struvitu je možné nalézt v literatuře.<sup>2,3,4</sup> Dostupná data se ovšem často liší, neboť jsou závislá na celkovém složení vody. Publikovány byly také výsledky zabývající se srážením struvitu z uměle připravených systémů, jejichž cílem bylo nalezení optimálních podmínek srážení struvitu. Například Stratful a kol. ve své práci došel k podobným závěrům, jaké jsme zaznamenali také

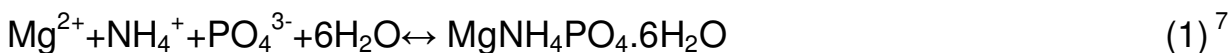
v rámci námi provedených prací.<sup>5</sup> Jímí použitý systém se ovšem lišil ve zdroji Mg ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a především pak v koncentraci složek systému, když jímí modelovaná voda odrážela kvalitu odpadní vody z čistíren. V rámci této práce jsou popsány testy srážení struvitu ze systému  $\text{MgCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-NaH}_2\text{PO}_4\text{-NaOH}$  při výrazně vyšších koncentracích, jichž může být teoreticky dosaženo v prasečí kejďě, která se ukazuje jako vhodný zdroj fosforu a dusíku pro srážení struvitu.

### Minerál struvit a optimální podmínky jeho srážení

Struvit je minerál organického původu tvořící bílé až hnědé krystalky o tvrdosti 1,5 až 2 a hustotě  $1,7 \text{ g/cm}^3$ . Jeho krystaly jsou typicky tvořeny v ptačím či netopýřím guánu, vzniká také v odpadních vodách s vysokým obsahem nutrientů a často způsobuje problémy na čistírnách odpadních vod.<sup>6</sup> Je také zodpovědný za tvorbu ledvinových kamenů přímo v tělech živočichů.

Ke srážení struvitu dochází ve vodách s vyššími koncentracemi hořčíku, fosforu a amoniakálního dusíku za alkalického pH. Podle literatury se pH minimální rozpustnosti struvitu pohybuje od 9 po 11.<sup>2,3</sup> Informace o výtěžnosti srážení struvitu jsou také značně různorodé.

Obecně bývá srážení struvitu popsáno následující rovnicí (1).



Alternativně potom touto rovnicí (2), která bere v potaz pokles pH doprovázející srážení struvitu.



Ke srážení struvitu ve vodných roztocích dochází po dosažení dostatečného stupně přesycení roztoku jednotlivými komponenty zodpovědnými za jeho vznik. Toho může být dosaženo zvýšením koncentrací reaktantů, což je pro aplikaci v praxi nevhodné. Pozitivně působí zvýšení pH roztoku. V čistém roztoku složeném pouze z Mg, amoniakálního dusíku ( $\text{N}_{\text{amon}}$ ) a orthofosforečnanového fosforu ( $\text{P}_{\text{ortho}}$ ) ve vodě se mohou vyskytovat zejména tyto ionty a komplexy:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MgOH}^+$ ,  $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$ ,  $\text{MgHPO}_4$ ,  $\text{MgPO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_3$  a  $\text{NH}_4^+$ .<sup>9</sup> Všechny uvedené formy ovlivňují výsledné zbytkové rovnovážné koncentrace nutrientů v upravené vodě. Pro teoretické úvahy nepostačuje pracovat pouze se základním součinem rozpustnosti, ale je třeba uvažovat maximum vedlejších reakcí produkujících různé formy přítomných složek. K tomuto účelu je možné použít např. koncept podmíněného součinu rozpustnosti. Nejedná se však o jednoduchou úlohu, a proto je vhodnější využít existující výpočetní nástroje (Geochemist's Workbench, Aquachem, Minteq a další).

Cílem této práce bylo jednak nalézt optimální pH srážení struvitu, ověřit možnost popsat srážení struvitu pomocí matematického modelu v programu Geochemist's Workbench a zároveň sledovat kinetiku reakce.

## Experimentální část

### Materiál

#### Použitý systém

Základní roztok pro testování srážení struvitu byl připraven rozpuštěním  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  v demineralizované vodě, přičemž koncentrace všech složek byla  $100 \text{ mmol/l}$ . Struvit byl z těchto roztoků srážen jejich alkalizací přídatkem různých množství roztoku  $\text{NaOH}$  také o koncentraci  $100 \text{ mmol/l}$ . Všechny použité chemikálie byly laboratorní čistoty.

Použity byly laboratorní filtry KA2 z Papírny Perštěj.

## Metody

### **Ověření pH srážení struvitu a jeho modelování v systému $MgCl_2-NH_4Cl-NaH_2PO_4-NaOH$**

pH připravených základních roztoků o objemu 1 l bylo upravováno roztokem NaOH. Úprava pH byla prováděna v každém vzorku zvlášť, poté co bylo dosaženo požadovaného pH byl vzorek promíchán a ponechán 168 hod. stát. pH bylo zaznamenáváno 20 s po přikapání jednotlivých dávek roztoku NaOH. Další vzorek byl připraven tak, že do něj bylo přidáno stejné množství roztoku NaOH, které bylo spotřebováno pro přípravu předchozího vzorku a pokračovalo se v úpravě na požadované pH. Následně byly vzorky přefiltrovány přes laboratorní filtr KA2 a filtrát byl odeslán do Laboratoře Ústí (Dekonta, a.s.) pro stanovení koncentrací složek struvitu. Zároveň s tím bylo srážení struvitu ze základních roztoků matematicky modelováno s využitím programu Geochemist's Workbench. V modelu byly uvažovány různé formy složek (pro které jsou v databázi softwaru potřebná data), nejen základní nekomplexní formy a vysrážený struvit.

### **Stanovení kinetiky srážení struvitu při různém pH**

Do 1 l připravených míchaných (300 ot./min.) základních roztoků bylo přidáno 800, 500 a 400 ml roztoku NaOH a v těchto roztocích (suspenzích) bylo pomocí on-line připojení na počítač kontinuálně sledováno pH a měrná vodivost. Po uplynutí 20 hodin byly suspenze přefiltrovány přes laboratorní filtr KA2.

### **Ověření kvality vysráženého struvitu pomocí Rentgenové difraktometrie**

Ověření kvality některých vzorků sraženiny bylo provedeno v laboratoři rentgenové difraktometrie a spektrometrie Centrálních laboratoří VŠCHT využitím rentgenové difraktometrie. Pomocí této metody je možné určit složení krystalických látek.

### **Stanovení koncentrací složek struvitu v Laboratoři Ústí (Dekonta, a.s.)**

Stanovení zbytkových koncentrací  $P_{ortho}$  a  $N_{amon}$  v základních roztocích po separaci sraženiny (struvitu) na filtru KA2 bylo provedeno pomocí spektrometrických metod. Stanovení Mg pomocí ICP-MS.

### **Stanovení výtěžku sraženiny (struvitu)**

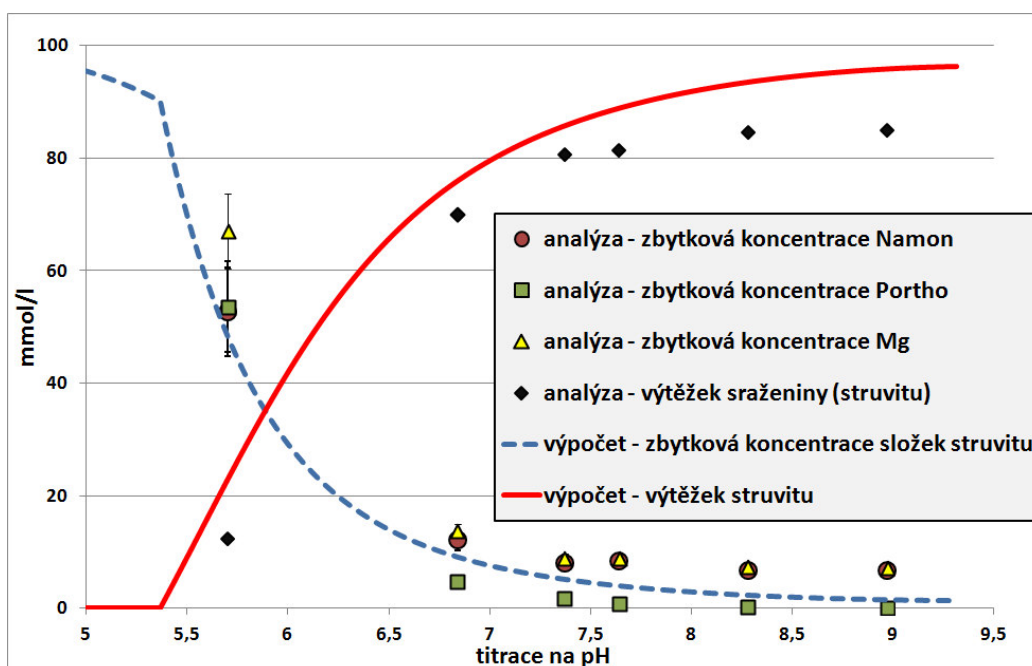
Z rozdílu hmotností laboratorních filtrů KA2 před filtrací a po filtraci a následném týdenním sušení filtru při 30 °C (při vyšších teplotách může struvit ztrácet krystalově vázanou vodu<sup>4</sup>) byl určen výtěžek sraženiny v gramech. Pro stanovení výtěžku struvitu v mmol/l jsme vycházeli ze zjednodušeného předpokladu, že struvit tvoří 100 % sraženiny.

## Výsledky a diskuse

### **Ověření pH srážení struvitu a jeho matematické modelování**

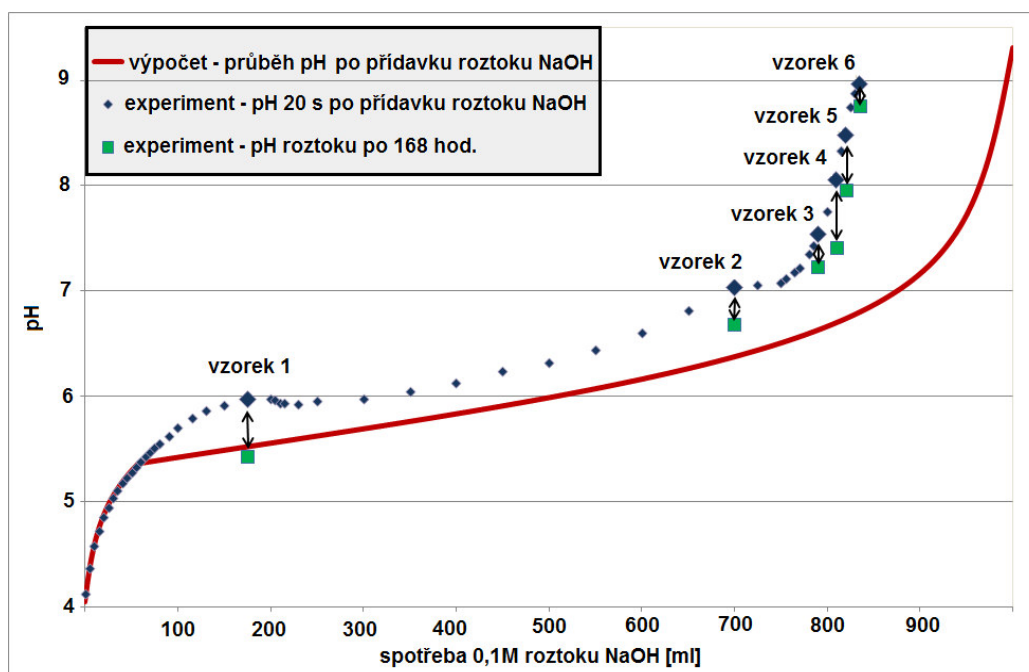
Při tomto experimentu byl pozorován vliv pH na srážení struvitu a zbytkové koncentrace  $N_{amon}$ ,  $P_{ortho}$  a Mg. Získané koncentrace a výtěžky byly porovnány s koncentracemi získanými matematickým modelováním srážení pomocí programu Geochemist's Workbench. Zbytkové koncentrace  $N_{amon}$ ,  $P_{ortho}$  a Mg v mmol/l se rovnají procentuálnímu zbytku těchto ukazatelů vzhledem k původnímu množství obsaženému v roztoku (100 mmol/l). Stejně je tomu pro výtěžky struvitu, pro jejichž výpočet bylo v celém příspěvku předpokládáno, že sraženina je 100% struvit.

Graficky jsou získaná data shrnuta na **obrázku 1**.



**Obrázek 1: Zbytkové koncentrace složek struvitu v roztoku po filtraci v mmol/l a výtěžky struvitu zachyceného na filtru v mmol/l (při teoretickém předpokladu, že struvit tvoří 100 % sraženiny) při různém pH spolu s modelem vypočteným v programu Geochemist's Workbench**

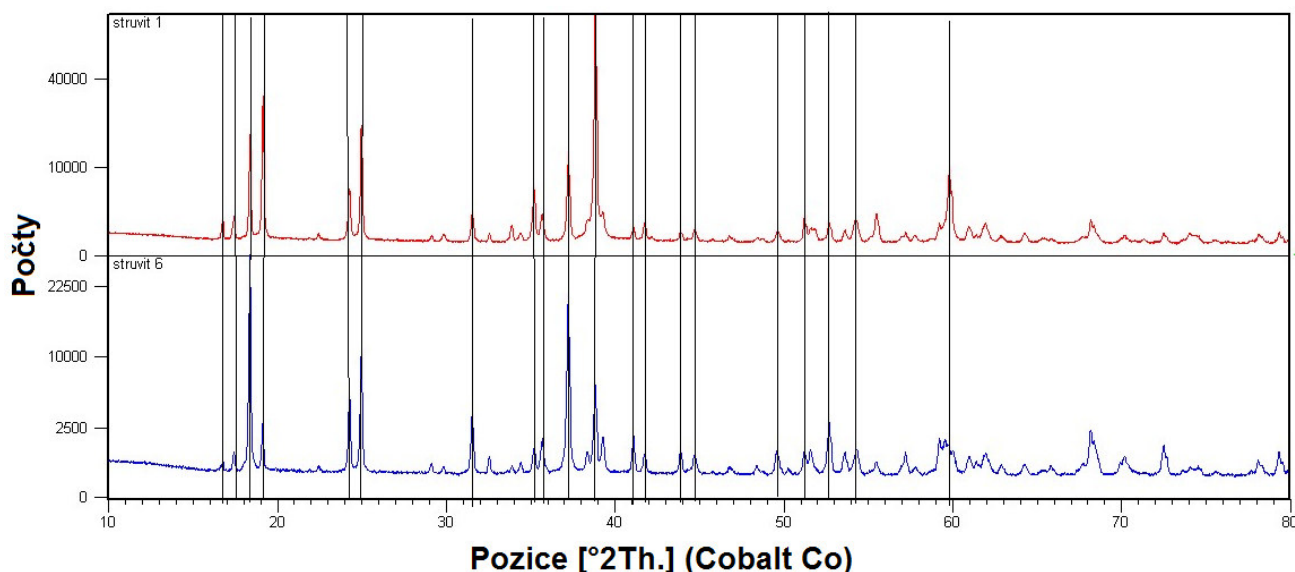
Při úpravě pH vzorků byla zaznamenána data o vývoji hodnoty pH. Graficky jsou tato data spolu s daty získanými modelováním systému zpracována na **obrázku 2**.



**Obrázek 2: Vývoj pH základního roztoku s přidavkem 0,1M roztoku NaOH spolu se zaznamenaným pH roztoků po 168 hodinách stání a modelem vypočteným v programu Geochemist's Workbench**

### Analýza vzorků sraženiny pomocí rentgenové difraktometrie

Analýzovány byly dva vzorky sraženiny získané při úpravě pH základního roztoku na pH 5,97 a 8,97. Měření bylo provedeno při 25 °C s anodou z Co s krokem měření 0,02 [2Theta]. Získané difraktogramy byly srovnány s knihovnou (**obrázek 3**). V případě obou vzorků bylo potvrzeno, že struvit je dominantní fází ve vzorku. U vzorku sraženého při pH 5,97 byly v difraktogramu navíc zaznamenány 2 slabé zbytkové reflexe, které pravděpodobně patří minerálu zvanému newberyite ( $Mg(PO_3OH) \cdot 3(H_2O)$ ). V případě obou vzorků lze říci, že struvit tvoří více než 95 % krystalické fáze vzorku. Zároveň je možné, že ve vzorku bylo malé množství amorfních sloučenin.



**Obrázek 3: Difraktogramy zaznamenané pro oba stanovované vzorky (Struvit 1 – pH 5,97, struvit 6 – pH 8,97). Černé vertikální úsečky označují nejvýraznější píky charakteristické pro struvit**

Ze získaných výsledků je patrné, že výtěžky sraženiny (struvitu) rostly s růstem pH. Jako optimální pH pro srážení struvitu se z provedeného experimentu jeví okolí pH 8,5, neboť při dalším navyšování pH již nedocházelo k významnému zvyšování výtěžku sraženiny (struvitu).

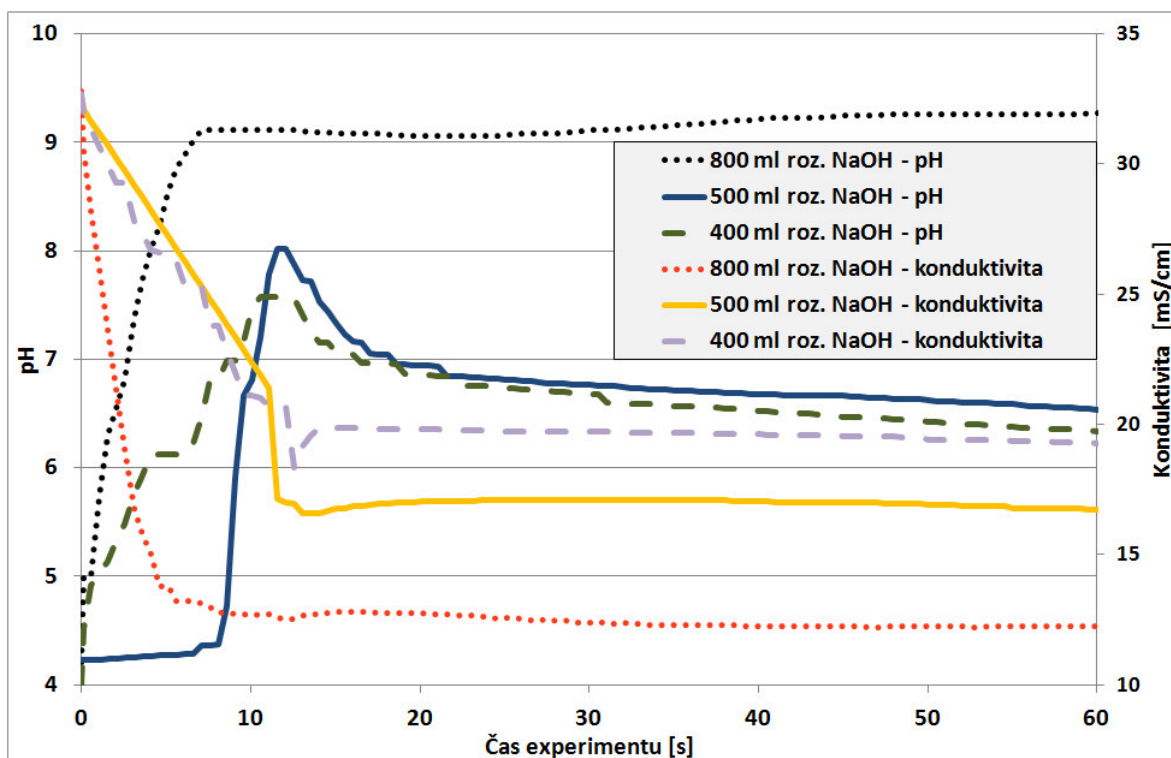
Pomocí matematického modelu v programu Geochemist's Workbench bylo možné chování základního roztoku při úpravě pH velmi dobře předpovídat. Mírně odlišný průběh křivek v **obrázku 2** je patrně důsledkem složitosti procesu srážení, který je téměř nemožné přesně vypočítat i při použití dobrého výpočetního nástroje a kvalitních dat (důsledek stárnutí sraženin, změn v jejich morfologii, sorpčních jevů atd.). Program například nepředpokládá srážení a následné rozpouštění NaCl, k němuž dle výsledků následujících testů zřejmě došlo. Tento fenomén je pravděpodobně spoluzodpovědný za rozdílné výsledky zaznamenané po okamžiku srážení struvitu (zlom na vypočítané křivce, pH 5,35). Tuto teorii podporuje skutečnost, že před dosažením tohoto bodu byla shoda modelu s praxí vynikající.

Matematický model dále naznačuje, že v systému dochází při pH do 5,35 ke srážení jiných sloučenin než struvitu. Toto tvrzení podporují i experimentálně získané výsledky. Nicméně jediným analyticky potvrzeným minerálem mimo struvitu byl newberyite ( $Mg(PO_3OH) \cdot 3(H_2O)$ ), který podle literatury vzniká při pH pod 6,5.<sup>10</sup>

Srážení newberyitu ovšem nevysvětluje nižší zbytkové koncentrace orthofosforečnanů oproti dalším složkám struvitu. Fosforečnany se buď vysrážely v podobě dodekahydrátu hydrogenfosforečnanu sodného (což není příliš pravděpodobné vzhledem k jeho rozpustnosti 35,8 g/l<sup>11</sup>) či jiných neznámých sraženin.

## Stanovení kinetiky srážení struvitu při různém pH

Při 3 různých experimentech bylo přidáno 800, 500 a 400 ml roztoku NaOH o koncentraci 100 mmol/l do 1 l míchaných základních roztoků a byla v nich kontinuálně sledována hodnota pH a konduktivita. Na **obrázku 4** je ukázán vývoj těchto parametrů po prvních 60 vteřinách od smísení obou roztoků.



**Obrázek 4: Vývoj pH a konduktivity v základních roztocích po přidavku různých objemů 0,1M roztoku NaOH**

Po velmi rychlé změně sledovaných parametrů po smísení obou roztoků spojené s tvorbou sraženiny, již v míchaných suspenzích nedocházelo k podstatným změnám. Jediný parametr, u kterého došlo v průběhu následujícího 20 hodinového pozorování k významnější změně, byla hodnota pH v případě základního roztoku (suspenze) s přidavkem 800 ml roztoku NaOH. pH v této suspenzi po prvotním rychlém růstu na hodnoty okolo 9,5 za 20 hodin pokleslo na hodnotu 8. Ve všech sledovaných suspenzích došlo po prvotním prudkém poklesu měrné vodivosti k jejímu velmi pozvolnému nárůstu v průběhu 20 hodinového míchání.

Po ukončení míchání byly suspenze přefiltrovány přes laboratorní filtr KA2. Výtěžky sraženiny (struvitu) a zaznamenané hodnoty pH a měrné vodivosti po filtraci jsou shrnuty v **tabulce 1**.

**Tabulka 1: Výtěžky sraženiny a zaznamenané hodnoty pH a měrné vodivosti**

Přidané množství roztoku NaOH [ml]	Výtěžek sraženiny (struvitu)		pH			Měrná vodivost [mS/cm]		
	[g]	[mmol]	před smísením	po 20 hod.	po filtraci	před smísením	po 20 hod.	po filtraci
400	4,47	36,4	4,2	5,9	5,8	32,7	19,0	20,1
500	4,99	40,7		6,1	6,1		17,0	18,7
800	11,81	96,3		8,0	7,1		12,5	14,6

Z průběhu pH a měrné vodivosti při provedených experimentech je patrné, že srážení struvitu v případě popisovaného systému je velmi rychlé, když již po cca po 10 až 20 sekundách od smísení obou roztoků došlo k jejich relativnímu ustálení. Rychlé srážení bylo potvrzeno také vizuálně.

Z průběhu pH v případě přidavku 400 a 500 ml roztoku NaOH lze usuzovat, že v průběhu srážení struvitu dochází k uvolnění  $H^+$  iontů. V případě přidavku 800 ml roztoku NaOH byla již směs zřejmě dostatečně alkalická s vysokou tlumivou kapacitou, což vedlo k tomu, že rychlý pokles pH téměř nebyl zaznamenán. K tomu došlo až později v průběhu dalších 20 hodin pozorování míchané suspenze a byl pravděpodobně způsoben rozpouštěním NaCl, který v suspenzi pravděpodobně vzniká spolu s rychlým srážením struvitu. Tuto teorii podporují také výsledky zaznamenané při testech s úpravou pH, kdy po filtraci vzorků také došlo k poklesu pH. Druhým možným důvodem je rozpouštění vzdušného  $CO_2$ .

Překvapivý je rozdílný průběh pH v případě přidavku 400 a 500 ml roztoku NaOH, kdy v případě přidavku 500 ml roztoku NaOH došlo k prudkému nárůstu pH až po cca 8 s od smísení. Vzhledem k faktu, že konduktivita ve stejné suspenzi od smísení kontinuálně klesala, předpokládáme, že rozdíl byl způsoben pouze opožděnou odezvou použitého přístroje.

V případě měrné vodivosti došlo u všech sledovaných suspenzí při jejich 20hodinovém sledování po prvotním prudkém poklesu k pomalému mírnému navyšování její hodnoty. Toto navýšení bylo ještě výraznější po filtraci všech suspenzí. Důvodem je opět pravděpodobné rozpouštění NaCl vzniklého při srážení struvitu. Kdy se vzniklé NaCl postupně zpětně rozpouštělo. Při filtraci pak zřejmě došlo k rozpuštění zbylého NaCl přítomného v suspenzi. Tuto teorii podporuje fakt, že při stanovení vzorků z předchozího experimentu k ověření optimálního pH pro srážení struvitu pomocí rentgenové difraktoetrie nebyla přítomnost NaCl zaznamenána.

Výtěžky struvitu při přidavku různých množství roztoku NaOH odpovídaly spíše výtěžkům předpověděným pomocí programu Geochemists Workbench, než výsledkům dosaženým při předchozím experimentu k ověření optimálního pH pro srážení struvitu. To bylo pravděpodobně způsobeno kvalitnějším mícháním sledovaných roztoků.

## Závěry

Srážení struvitu se při provedených experimentech osvědčilo jako vhodná metoda pro odstranění orthofosforečnanů ze systémů  $MgCl_2-NH_4Cl-NaH_2PO_4-NaOH$ . Při všech provedených experimentech rostly výtěžky struvitu s růstem pH. Jako ideální pH pro srážení struvitu z takovýchto systémů se jeví okolí pH 8,5, kdy se výtěžky sraženiny (struvitu) pohybovaly okolo 85 % a v roztocích již nezůstávaly žádné orthofosforečnany. Chování systému bylo možné relativně přesně předpovídat pomocí modelování v programu Geochemist's Workbench.

Provedené kinetické experimenty prokázaly, že při intenzivním míchání je srážení struvitu z použitého systému poměrně rychlé, když již po 10 až 20 s došlo k relativnímu ustálení pH a měrné vodivosti, jejichž změny souvisí s přechodem složek systému do pevné fáze. Intenzivní míchání napomáhalo dosáhnouti vyšších výtěžků struvitu, než bylo očekáváno na základě předchozích testů s úpravou pH.

Z provedených testů je zřejmé, že spolu se srážením struvitu dochází ke srážení dalších látek. Jako pravděpodobné se jeví srážení a zpětné rozpouštění NaCl. Jedinou analyticky prokázanou krystalickou látkou v získaných sraženinách byl vedle struvitu minerál newberyite.

## Poděkování

*Děkujeme Technologické agentuře České republiky za finanční podporu, která umožnila provést popsané experimenty. Finanční podpora byla poskytnuta v rámci programu Alfa projektu Bioclean TA01020573.*



## Literatura

1. USGS – US Geological Survey *Mineral Commodity Summaries*, Washington: Government Printing Office, 2009. ISBN 978-1-4113-295-0.
2. Snoeyink, V.L., Jenkins, D. *Water chemistry*. Wiley, 1980, ISBN: 978-0471051961
3. Stumm, W., Morgan, J. J. *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. Wiley, 1996, ISBN: 9780471511847
4. Ohlinger, K.N., Young, T.M., Schroeder, E.D. Predicting Struvite Formation in Digestion. *Wat. Res.* 32, 1998, 3607 – 3614.
5. Stratful, I., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Wat. Res.* 35, 2001, 4191 – 4199.
6. Pitter, P. *Hydrochemie*. 2.nd ed. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1990, ISBN 80-03-00525-6.
7. Imtiaj, A. Struvite Crystallization from Nutrient Rich Wastewater, *doktorská práce*. James Cook University, 2005. (dostupné na <http://eprints.jcu.edu.au/148/> dne 2. 1. 2013).
8. Babić-Ivancić, V., Kontrec, J., Kralj, D., Brecević, L. Precipitation Diagrams of Struvite and Dissolution Kinetics of Different Struvite Morphologies. *Croatica Chemica Acta* 75, 2002, 89 – 106.
9. Ohlinger, K.N., Young, T.M., Schroeder, E.D. Postdigestion Struvite Precipitation Using a Fluidized Bed Reactor. *Journal of Environmental Engineering* 126, 2000, 361 – 368.
10. Kontrec, J., Babić-Ivancić, V., Brecević, L. Formation and Morphology of Struvite and Newberyite in Aqueous Solutions at 25 and 37 °C. *Coll. Antropol.* 29, 2005, 289 – 294.
11. Lach-Ner, s.r.o. Hydrogenfosforečnan disodný dodekahydrát: *Bezpečnostní list*, 2011

## Struvite precipitation utilized for recovery of nutrients from wastewater: effect of pH and reaction kinetics measurement in model systems

Ondřej LHOTSKÝ, Luboš ZÁPOTOCKÝ, Marek ŠVÁB, Tereza HUDCOVÁ

Dekonta, a. s., Dřetovice 109, 273 42 Stehelčevy,

e-mail: [lhotsky@dekonta.cz](mailto:lhotsky@dekonta.cz)

### Summary

In the first part of presented contribution advantages of utilization of magnesium-ammonium phosphate (MAP, struvite) precipitation for wastewater treatment are summarized as well as information from literature concerning mineral struvite and its precipitation.

Tests performed in system comprising of magnesium chloride, ammonium chloride, sodium dihydrogen phosphate and sodium hydroxide in demineralized water are described in experimental part. Effects of different pH levels on struvite precipitation were examined and compared with a mathematical model created in Geochemist's Workbench software. Reaction kinetics was also measured.

**Keywords:** struvite, MAP, nutrient recovery

# Iónová výmena a adsorpcia na slovenskom klinoptilolitovom tufe z pohľadu retrospektív a súčasnosti

Eva CHMIELEWSKÁ,<sup>a</sup> Josef KONEČNÝ<sup>b</sup>, Zdeněk BOŠAN<sup>b</sup>, Ján ŠVANCER<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Katedra environmentálnej ekológie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina B2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika, E-mail: [chmielewska@fns.uniba.sk](mailto:chmielewska@fns.uniba.sk)

<sup>b</sup>Čistiareň odpadových vôd – TOMA a.s., Tr. Tomaša Baťu 1566, 765 82 Otrokovice, Česká republika

## Súhrn

Klinoptilolit z tuzemského priemyselného ložiska sa odskúšal poloprevádzkovo na komunálnej čistiarni odpadových vôd v Otrokoviciach na prototypovej zostave o kapacite cca 1 m<sup>3</sup>/h ako materiálovo uzavretý cyklus. Pre objemovú kapacitu ČOV v Otrokoviciach sa po dlhodobom laboratórnom a poloprevádzkovom výskume na čistiarni vypracoval technický návrh fyzikálno-chemickej deamonizačnej stanice s chemickou regeneráciou zeolitu ako aj materiálovou recykláciou regeneračných činidiel v uzavretom obehu tak, aby súslednosť jednotlivých technologických krokov s chemickou regeneráciou filtrov a rekuperáciou soľaniek v návrhu zabezpečovala s primeranou rezervou nepretržitý a spoľahlivý chod kompletnej deamonizačnej stanice. Odkúšali sa aj iné povrchovo-modifikované formy tohto tufu na širšie spektrum polutantov.

**Kľúčové slová:** prírodný klinoptilolit z ložiska Nižný Hrabovec, iónová výmena a adsorpcia, povrchová modifikácia s tenzidom a biopolymérnym alginátom, odstraňovanie anorganických nutrientov z vôd, regenerácia, air striping.

## Úvod

V súčasnosti sme takmer v každej oblasti života svedkami prudkého vývoja nanotechnológií súvisiacich s použitím materiálov nanometrových veľkostí (10<sup>-9</sup> m). Tento fenomén núti vedeckú verejnosť posudzovať aj materiály tradičné alebo konvenčné, u ktorých táto vlastnosť nebola donedávna známa, z nového uhla pohľadu. Prírodné ílovité iónity, v rámci ktorých si významné miesto získal i zeolit, možno charakterizovať tiež ako agregovaných, jemne dispergovaných zmes minerálnych nanočastíc v pôvodnom vulkanickom tufe, kde sú najčastejšie prítomné polymérne oxidy (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> vrátane štruktúrneho oxidu hliníka, ale aj ďalšie oxidy železa, mangánu, vápnika, horčíka, sodíka a draslíka, ba aj lítia alebo titánu.<sup>1-9</sup>

Keďže už niekoľko rokov je slovenský producent prírodného zeolitu (klinoptilolitu) Zeocem, a.s. Bystré zaradený podľa U.S. Geological Survey<sup>6</sup> do tzv. „top desiatky“ krajín ťažiacich tento minerál s ročnou kapacitou 90 000 ton (tá ho navyše posunula do najvyššej pozície v rámci spoločenstva EÚ), je súčasnú verejnosť vhodné oboznámiť s dosiahnutými výsledkami výskumu z tejto oblasti.

## 1. Iónová výmena a adsorpcia na prírodnom klinoptilolite bez povrchovej modifikácie

Príčinou toho, že povrchové vody v SR sú v ukazovateli nutrienty zaradené prevažne do II. až III. triedy kvality je zväčša nedostatočné biologické odstraňovanie nutrientov v materiálovo alebo hydraulicky preťažených čistiarniach odpadových vôd (ČOV), ktoré je značne citlivé voči nárazovosti zaťaženia, rôznym fluktuáciám alebo výkyvom znečistenia a teda nedokáže udržať vysokú účinnosť najmä v zimných mesiacoch, ale aj kvôli dávkovaniu agrochemikálii a intenzívnej poľnohospodárskej činnosti resp. chýbajúcej vodohospodárskej infraštruktúre. V povrchových vodách sa v súčasnosti čoraz častejšie objavuje tzv. civilizačná eutrofizácia so zvýšeným obsahom anorganických živín nielen na Slovensku, ale i globálne.<sup>3,9</sup>

Z tohto dôvodu sme ešte začiatkom roka 1986 vo Výskumnom ústave vodného hospodárstva odskúšali najprv v laboratórnych podmienkach, neskôr poloprevádzkovo v teréne, možnosť využiť slovenský klinoptilolitový tuf na odstraňovanie amónnych iónov z vôd.

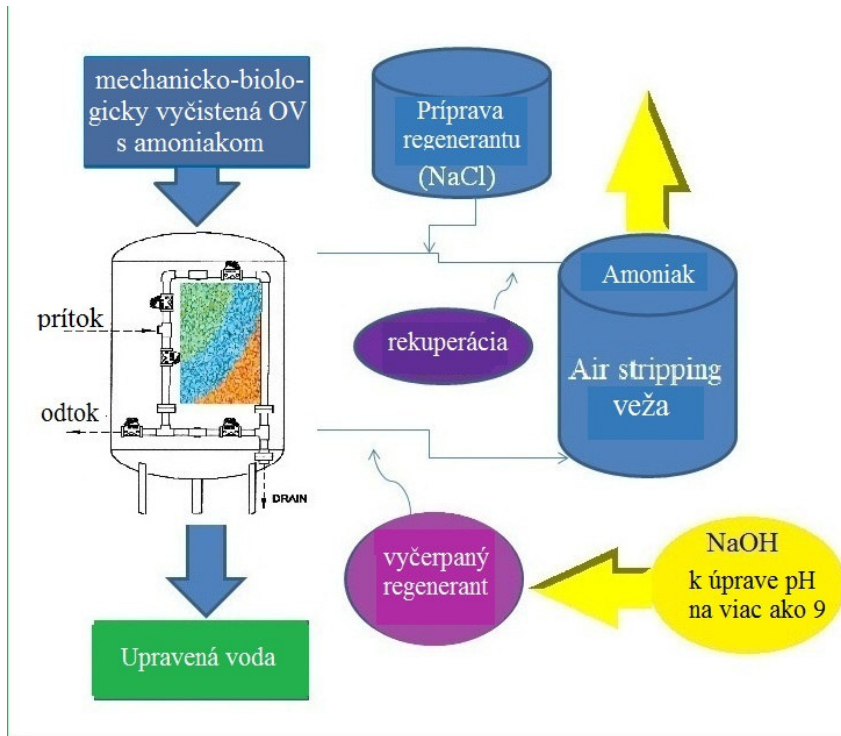
### 1.1. Poloprevádzková deamonizácia odpadovej vody v ČOV Otrokovice



**Obrázok 1: Pohľad na komunálnu ČOV v Otrokoviciach**

Počas niekoľkých mesiacov v prvej polovici roku 1987 sa následne overila možnosť použiť túto technológiu aj ako terciárny dočisťovací stupeň na komunálnej ČOV v Otrokoviciach, ktorá čistila zmiešané priemyselné (predúpravené garbiarské) a splaškové odpadové vody (**obrázok 1, 2, 3**). Splaškové vody boli vodami riediacimi pre garbiarské odpadové vody, spravidla v bývalej ČSFR charakteristickými amoniakálnymi vyčiňovacími roztokmi. Keďže doby zdržania v aktivácii ČOV boli len 2 h, odpadová voda po biologickom stupni čistenia vykazovala stále vysoké koncentrácie amónnych iónov, t.j. cca 50 – 60 mg  $\text{NH}_4^+$ /l vrátane zvyškového Cr(III) z prevádzok chrómčinenia koží, preto sa uvažovalo o aplikácii alternatívnych fyzikálno-chemických metód, teda s ich odstránením deamonizáciou vody na prírodnom klinoptilolite (**obrázok 4**).<sup>10-12</sup>

Podstatne kratšie pracovné fázy filtrov, vysoká soľnosť odpadovej vody a náročnejšia regenerácia klinoptilolitu so značne koncentrovanými eluátmi si vyžadovali inú technologickú zostavu ako aj intenzifikáciu stupňa air striping než sa použila pri overovaní tejto technológie pre úpravu pitných vôd so zvýšeným obsahom amoniakálneho znečistenia. Kontinuálne dočisťovanie odpadovej vody bolo okrem toho potrebné zabezpečiť značne komplikovaným systémom recyklácie a čerpania regeneračných roztokov v materiálovo uzavretom obehú tak, aby bola splnená požadovaná kvalita čistenej vody. Potreba zvýšených energetických nákladov na vystripovanie amoniaku z regeneračných eluátov sa preto kompenzovala využitím tepla (odpadovej pary) v uzavretom okruhu. Nevyhnutné skrátenie tohto stupňa sa okrem simultánneho stripingu vzduchu a pary (3 : 1) riešilo rekuperáciou len tretinového, najkoncentrovanejšieho podielu ( $0,75 \text{ m}^3$ ) z celkového objemu regeneračných eluátov, pri ktorom účinnosť procesu vykazovala najprudší koncentračný gradient.<sup>11,12</sup>

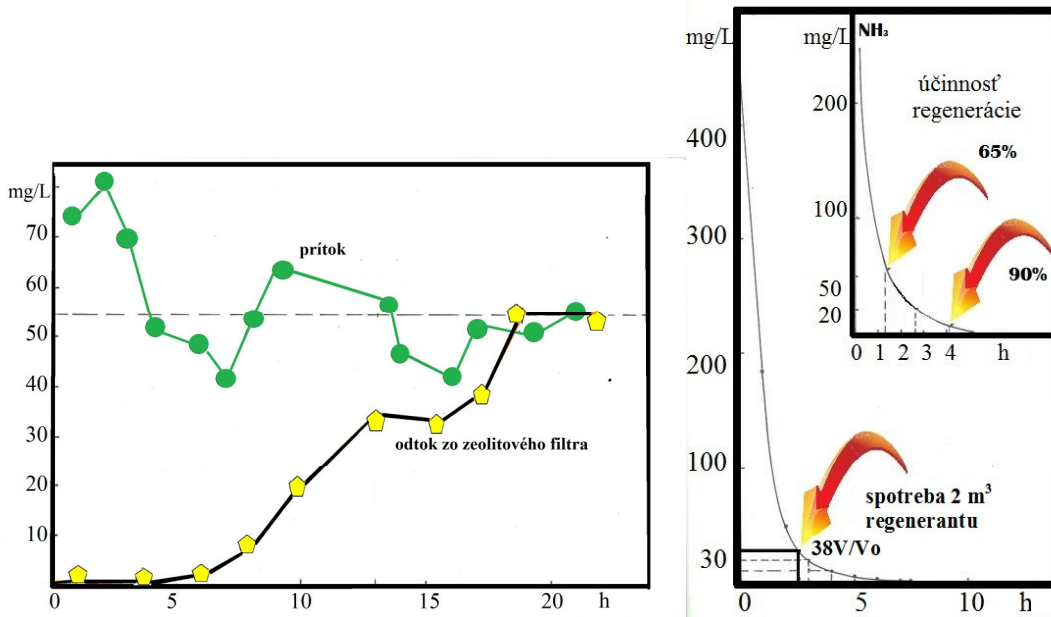


**Obrázok 2: Bloková schéma procesu úpravy vody zeolitom vrátane regenerácie eluátov**



**Obrázok 3: Bloková schéma komunálnej ČOV v Otrokoviciach**

Pre objemovú kapacitu ČOV v Otrokoviciach s 55 000 m<sup>3</sup>/d sa po dlhodobom laboratórnom a poloprevádzkovom výskume na čistiarni vypracoval technický návrh fyzikálno-chemickej deamonizačnej stanice s chemickou regeneráciou zeolitu ako aj s materiálovou recykláciou regeneračných činidiel v uzavretom obeh, pozostávajúcou z 15 filtrov (z 3 pentád, s hmotnosťou zeolitu v 1 filtri 8 t a s prietoknosťou filtrovanej vody cez zeolit 40 l/s ) ako aj ostatných horeuvedených technologických objektov tak, že by pracovala súbežne jedna pentáda resp. podľa potreby dodržať najvyšší koncentračný limit v odtoku a v maximálne nožnej miere využiť iónovymennú kapacitu filtrov, dve zapojené za sebou (sériovo), kým tretia pentáda filtrov by sa počas tejto fázy regenerovala a do zostavy zapojila po vyčerpaní prvej nasadenej. Postupnosť jednotlivých technologických krokov s chemickou regeneráciou filtrov a rekuperáciou soľaniek v návrhu zabezpečovala tak s primeranou rezervou nepretržitý a spoľahlivý chod kompletnej deamonizačnej stanice. Variant navrhovanej deamonizačnej stanice na typ garbiarskej odpadovej vody nemá v zahraničí doposiaľ analógiu a je tak od roku 1989 autorsky chránený (AO č. 274 068).<sup>10</sup>



Obrázok 4: Štandardná prieniková krivka z filtrácie vody zeolitom (vľavo) a elučné krivky z regenerácie filtrov (vpravo)

## 1.2. Potenciálna defosfatizácia vody adsorpciou (laboratorne výsledky)

Z fyzikálnochemických metód defosfatizácie vody sa doposiaľ najčastejšie používa odstraňovanie fosforečnanov zrážaním vápennou suspenziou alebo železitým koagulantom vsádzkovým spôsobom. Do úvahy by však mohla prichádzať aj nami odskúšaná adsorpcia a teda úprava vody na niektorých komerčných produktoch ako sú oxohydroxid železa GEH, slovakit resp. prírodné materiály ako montmorillonit a zeolit. GEH<sup>104</sup> je syntetický hydroxid železa s aktívnymi zložkami Fe(OH)<sub>3</sub> a β-FeOOH (akagenit), vyvinutý na selektívnu adsorpciu PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> z vôd. Dodáva ho Wasserchemie GmbH & Co. (Nemecko) za cenu 3750 Euro za tonu. Fosforečnanový anión sa viaže pomocou troch kyslíkových atómov k železitým katiónom adsorbenta pravdepodobne pevnou kovalentnou väzbou. Predovšetkým úroveň hydratácie a kryštalizácie hlavnej zložky GEH produktu – β-FeOOH (akagenitu) sú rozhodujúcimi faktormi pre adsorpciu tohto aniónu z vody. Slovakit je komerčný geokompozit, vyrobený zo surovín ako dolomit, bentonit, diatomické íly, alginat a zeolit, spevnený len cementovou pastou pod vysokým tlakom a vyrába ho IPRES inžiniering s.r.o. (Bratislava) v cene 700 Euro za tonu. Najvyššiu účinnosť adsorpcie fosfátov z vôd však v rámci nášho výskumu preukázal montmorillonit Stará Kremnička – Jelšový Potok (SR) a GEH, kým zeolit a slovakit vykazovali účinnosť o cca 30% nižšiu. Kým montmorillonit dokáže fosfátové anióny medzivoľne interkalovať (potvrdené pomocou SAXS meraní), predovšetkým CaK – varieta klinoptilolitu ho pravdepodobne adsorbuje pevnejšie prostredníctvom povrchovo prístupných vymeniteľných iónov vápnika, horčíka, železa, bária atď. Z doterajších skúšok ďalej vyplynulo, že jedine GEH produkt sa osvedčil na použitie aj kolónovou technikou, pretože montmorillonit nemá požadované hydrodynamické vlastnosti a zeolit so slovakitom vyžadujú na dosiahnutie rovnováhy podstatne dlhšie doby kontaktu s filtrovanou vodou.<sup>13,14</sup>

## 2. Možnosti odstraňovania anorganických aniónov, fenolu a azofarbív na prírodnom klinoptilolite s povrchovou modifikáciou

Trendom súčasného vývoja nových adsorbentov sú zväčša adsorbenty šité na mieru s multifunkčným vektorom interakcií, ktoré zmes anorganických aj organických polutantov vo vodách odstraňujú pomocou špecificky upravených povrchov so solubilizačnými resp. dispergačnými účinkami. Separačné techniky založené napr. na tenzidoch majú niekoľko predností pred inými najčastejšie konvenčnými postupmi, pretože významne zvyšujú pridanú hodnotu technologických postupov a to tzv. micelárno-adsorpčnými (admicelárnymi) procesmi, ktoré dokážu pomocou takejto povrchovoaktívnej

vrstvy potom následne solubilizovať. Uskutočnili sme preto komplexný výskum, i keď zatiaľ komerčne nedostupných adsorbentov na zeolitovej báze resp. ich limitovaných množstiev s využitím sól-gélovej techniky, ktorá pozostávala v podstate z nanosenia nanometrových vrstiev tekutých kryštálov (povrchovo-aktívnych látok, v našom prípade objemných uhľovodíkových amóniových báz z oktadecylamónia) a z ich samousporiadania do adsorpčných micel na povrchu tohto zeolitu.<sup>15,16</sup> Organické amóniove (ODA) skupiny bolo možné na extérny povrch zeolitu imobilizovať podľa účelu buď ako jedno- alebo dvojvrstvu (tzv. adsorpčnú micelu), kedy monoméry tenzidu vzájomnou interakciou dokázali dostatočne účinne viazať buď nepolárne polutanty (interkaláciou medzi 18 – uhlíkové reťazce) alebo toxické anióny kovov prostredníctvom elektrostatického charakteru väzby.<sup>15-17</sup>

V rámci laboratórneho výskumu sme takto hydrofóbizovaný klinoptilolitový tuf odskúšali na odstraňovanie širokého spektra modelových polutantov. Klinoptilolitový tuf pôvodne s katióno-výmennými vlastnosťami sa tak využil univerzálnejšie, teda ako adsorbent organických polutantov (napr.fenolu), alebo ako prírodný anorganický anex s organickými funkčnými skupinami pre odstraňovanie chrómanov, arzeničnanov, dusičnanov, síranov a iónizovateľných azofarbív. Primárny oktadecylamín (ODA) bol v SR komerčne a ekonomicky prístupným katiónaktívnym tenzidom, ktorý sa dlhodobo používal na hydrofobizáciu bentonitu "Stará Kremnička – Jelšový Potok". Táto tradícia by sa mohla zúročiť na zvýšenie pridanej hodnoty zeolitu, ktorý je v porovnaní s bentonitom vhodnejším adsorbentom pre svoje priaznivejšie hydrodynamické vlastnosti.

Pozornosť vedeckej komunity sa v posledných rokoch zameriava tiež na prírodné 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, ako napr. 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 špongievej konzistencie (peny) a pod.,
- (ii) alebo sa hybridizujú derivatizáciou na tuhý nosič.

Na základe najväčšieho obsahu vymeniteľných katiónov ( $\text{Ca}^{2+}$ ) v slovenskom klinoptilolitovom tufe sme pre dizajn takýchto adsorbentov zeolit overili ako funkčné sieťovacie agens na iónovej báze. Klinoptilolitový tuf najoptimálnejšie v dvojnásobnom prebytku ku flexibilnejšiemu alginátu spravidla zlepšil hydraulické a mechanické vlastnosti kombinovaného adsorbenta, ale plnil tiež funkciu mediátora (makroretikuloval) polysacharidové reťazce do micelárnej konformácie (na sférolity) prostredníctvom svojich vápenatých katiónov. Na druhej strane, alginát zase rozšíril celkovú funkčnosť a pórovitosť výsledného produktu.<sup>17</sup>

Deponovaním len alginátovej membrány na zeolit sme síce nedosiahli reprodukovateľné výsledky, ale peletizáciou zeolitu z práškovej konzistencie (z) s alginátom (a) v hmotnostnom pomere z/a = 2/1 sme získali adsorbenty s vynikajúcimi vlastnosťami. Flexibilnejší biopolymérny alginát bol spravidla promotérom adsorpčných vlastností pôvodného zeolitu, pretože ho obohatil o amfotérnu funkciu, navyše so synergickým efektom v prípade, že bol dópovaný makroretikulárnym činidlom Fe(III) iónmi. Katióny  $\text{Fe}^{3+}$  boli aktívne centrá pre elektrostatické väzby anorganických aniónov, kým funkciou  $\text{Ca}^{2+}$  iónov v peletizovanom produkte bola výmena katiónových zložiek vôd. Zeolit tiež zvýšil mechanickú integritu a zlepšil celkové hydraulické vlastnosti tohto produktu. Pripravené proenvironmentálne adsorbenty obsahovali teda anorganický komponent – prírodný zeolit (klinoptilolit), ktorý je potvrdeným humánnym enterosorbentom resp. potravným suplementom a ako organický komponent prírodný polysacharid. Na odstránenie iónových polutantov vôd, ako sú v súčasnosti veľmi aktuálne dusičnany a sírany, sa tak pripravili doposiaľ najúčinnnejšie – zeolit-alginátové pelety, ktoré so synergickým efektom navyše odstraňovali aj katiónové zložky vôd.

### 3. Záver

Iónová výmena a adsorpcia prešla do dnešnej podoby značným zdokonalením. Je takmer nenahraditeľnou metódou pri demineralizácii vody, napr. pre biochémiu a farmaceutický priemysel, elektrotechnický a energetický sektor hospodárstva, ale aj pre úpravu vody z morskej alebo vysoko zasolenej. Už na začiatku 21. stor. sa stretávame s jeho atribútom ako storočím nanotechnológií

a nanomateriálov, s čím súvisia aj prevratné objavy adsorbentov nanometrovej veľkosti a nové pohľady na adsorbenty konvenčné resp. tradičné. Často sa však pre 21. stor. vyskytuje aj pomenovanie storočie udržateľného rozvoja a s tým súvisiacich proenvironmentálnych adsorbentov a udržateľného využívania prírodných zdrojov. Slovensko má mimoriadne pestrú abiotickú danosť územia a minerálneho bohatstva, preto stojí za povšimnutie intenzívnejšie ich využití. Predmetom tohto prehľadu bolo poukázať na doterajšie výsledky a úroveň výskumu slovenského klinoptilolitového tufu z aspektu jeho potenciálneho využitia v oblasti ochrany vôd.

## Literatúra

1. Podkoscielny P., Dabrowski A.(2001) Adsorption contribution to the protection of the Human environment. *Annales Uni. M.C. Sklodowska – Chemia* 3 – 29.
2. Mojumdar, S.C., Varshney, K.G., Agrawal, A. (2006) Hybrid Fibrous Ion Exchange Materials: Past, Present and Future. *Res. J. Chem. Environ.* 10: 89 – 97.
3. Armbruster, Th.(2001) Clinoptilolite-heulandite: applications and basic research. *Studies in Surface, Science and Catalysis* 135. Galarnau, A., Di Renzo, F., Fajula F. and Vedrine J. (Eds.) Elsevier Sci.14 – 26.
4. Sherman J.D. (1983) Ion exchange separation with molecular sieve zeolites, Molecular sieve department, UCC – Tarrytown Technical Center, Tarrytown, New York 10591.
5. <http://www.com-n-tech.com/zeolite.html> [citované 3/2011].
6. <http://www.roskill.com/reports/zeolites> [ citované 6/ 2011].
7. The 7<sup>th</sup> Intern. Conf.. on the Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites 16-21 July 2006 – Socorro, New Mexico USA, Book of Abstracts 2006.
8. Zeolite '93, Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, (A Conference Program and Abstracts based on papers presented at Zeolite '93 in Boise, Idaho, June 20 – 28, 1993), ed. D.W. Ming and F.A. Mumpton, ICNZ Brockport, NewYork,622 .
9. [www.zeocem.sk](http://www.zeocem.sk) [citované 8/2011].
10. Horváthová-Chmielewská, E., Konečný, J., Bošan, Z.(1989) Technology for wastewater treatment in tannery processing plants, CS-Patent 02 604 – 89, No.:274 068.
11. Chmielewská - Horváthová, E., Konečný, J, Bošan, Z. (1992) Ammonia Removal from Tannery Waste-waters by Selective Ion Exchange on Slovak Clinoptilolite, *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 20: 5, 269 – 272.
12. Hegmon, S.(1989) Technical-economic evaluation of technol. for selective ion exchange of NH<sub>4</sub> out of tannery waste waters using the clinoptilolite-rich tuff, Svit Zlín — Waste Water Treatment Facility in Otrokovice, Centropjekt, 1989, 36 p.
13. Šeršeň, F., Čík, G., Havránek, E.(2003) Preparation and properties of zeolite fertilizer able to slowly release copper, *Chemia I Inżynieria Ekologiczna* 10, 12, pp. 1291 – 1299.
14. Galamboš, M., Roskopfová, O., Kufčáková, J., Rajec, P. (2011) Utilization of Slovak Bentonites in deposition of high-level radioactive waste and spěny nuclear fuel, *J.Radioanal. Nucl. Chem.* 288: 3, 765 – 777.
15. Pilchowski, K., Chmielewská, E.(2003) Adsorptive Separation of 1,2-Dichloroethane from Model Waste Water on Natural Clinoptilolite, *Acta hydrochimica et hydrobiologica* 31: 3, 249 – 252.
16. Sanchez, E.; Milan, Z.; Borja, R.; Weiland, P.; Rodriguez, X.(1995) Piggery waste treatment by anaerobic-digestion and nutrient removal by ionic exchange, *Resources Conservation and Recycling* Vol.15, 235 – 244.
17. Chmielewská, E. (2012) An update of zeolitic and other traditional adsorption an ion exchange materials in water cleanup processes, *Natural Zeolite Handbook*, Chapter 3.9, 274 – 285, Bentham Science Publ. NewYork.

## **Ion Exchange and Adsorption using the Slovakian Clinoptilolite-rich Tuff – via the Retrospectives to the Present State**

**Eva CHMIELEWSKÁ<sup>a</sup>, Josef KONEČNÝ<sup>b</sup>, Zdeněk BOŠAN<sup>b</sup>, Ján ŠVANCER<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>*Department of Environmental Ecology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská dolina B2, 842 15 Bratislava, Slovak Republic*

<sup>b</sup>*Waste water treatment plant – TOMA a.s., Tr. Tomáše Bati 1566, 765 82 Otrokovice, Česká republika*

**Summary:** *Topic of this paper is to review some of practical applications of clinoptilolite rich tuff, deposited at the Eastern Slovakian repository Nižný Hrabovec, which has been used for inland water treatment processes in the last 25 years. Ammonia removal from tannery wastewater using the clinoptilolite rich tuff with chemical regeneration and regenerant recovery by air stripping was carried out during the several months in 1987 at the mixed Wastewater Reclamation Facility in Otrokovice (Moravia region). Some surface modified zeolitic adsorbents have been examined for environmental pollutants removal from model solutions at the laboratory, respectively.*

**Keywords:** *Natural clinoptilolite from the mine at Nižný Hrabovec, ion exchange and adsorption, with surfactant modified and by biopolymeric pelletized zeolite, inorganic nutrients removal from waters, regeneration, air stripping.*



## Symposium ODPADOVÉ FÓRUM 2013

Ve dnech 17. až 19. dubna se v Koutech nad Desnou konal již 8. ročník česko-slovenského symposia **Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství ODPADOVÉ FÓRUM 2013**. Od loňského roku se symposium koná jako součást **Týdne vědy, výzkumu a inovací** (15. – 19. 4. 2013), jehož součástí je chemicko-technologická konference APROCHEM a konference Výsledky výzkumu, vývoje a inovací pro obnovitelné zdroje energie OZE 2013. Letos symposium navštívilo 90 účastníků. Pořadatelem celého Týdne je každoročně CEMC - České ekologické manažerské centrum, vydavatel tohoto časopisu. Symposium je součástí cyklu odborných akcí Odpadové dny 2013.

Problémy české ekonomiky se mírně promítly i na symposiu, a to jak v počtu přihlášených a prezentovaných příspěvků, tak v počtu účastníků. Do programu bylo zařazeno 47 přednášek a vývěsek a prezentováno jich bylo 44. I když to bylo méně i než na prvním ročníku symposia v roce 2006, tak ve srovnání s jinými konferencemi v našem oboru to je dobré číslo. **(Podrobnou zprávu o programu letošního ročníku najdete v červnovém čísle Odpadového fóra. Společný sborník ze všech tří uvedených akcí Týdne vědy, výzkumu a inovací pro praxi 2013 si lze objednat v redakci.)**

Protože se občas setkáváme s kritikou odlehlosti místa konání symposia, případně nevhodnosti termínu konání, měli účastníci možnost se formou vyplnění anketních lístků se k tomu vyjádřit, případně svými připomínkami přispět k inovacím v organizaci všech tří v úvodu zmíněných akcí.

Obdobný průzkum bude v blízké době proveden rovněž na dálku elektronicky, abychom poznali názory i těch, kteří letos a nebo ještě nikdy na symposiu nebyli. Na základě výsledků tohoto průzkumu bude teprve vyhlášen termín a místo konání příštího ročníku Týdne vědy, výzkumu a inovací pro praxi 2014, jehož součástí bude i 9. ročník našeho symposia.

**Ondřej Procházka**

**programový garant symposia**

**prochazka@cemc.cz**

## První setkání pedagogů pro nakládání s odpady

V termínové návaznosti na letošní veletrh EnviBrno se v pátek 26. dubna uskutečnilo první setkání pedagogů působících v oboru odpadového hospodářství. Zorganizovala jej společně doc. J. Kotovicová z Mendelovy univerzity, která pro něj poskytla jednací prostor, a Ing. O. Procházka z Odpadového fóra, který zajistil setkání organizační podporu a hlavně publicitu mezi pedagogickou veřejností.

Setkání se zúčastnilo celkem 13 účastníků z 6 vysokých škol. Program nebyl předem nijak připraven, jeho účelem bylo vzájemné seznámení se a představení vyučovaných oborů. Tento skromný cíl setkání splnilo a účastníci se na závěr shodli na tom, že má smysl se nadále scházet. Předběžně se domluvili na roční periodě a na druhé polovině dubna příštího roku. Kde to bude, záleží na tom, která škola se hostitelství ujme. Redakce Odpadového fóra by zase u toho byla ráda a nabízí opět organizační spolupráci.

**(op)**

