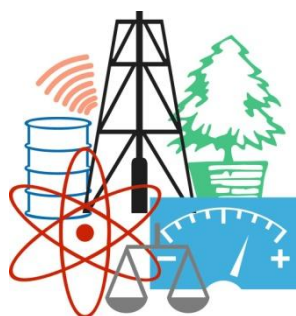


WASTE FORUM



ELECTRONIC PEER-REVIEWED JOURNAL ON ALL TOPICS
OF INDUSTRIAL AND MUNICIPAL ECOLOGY

RECENZOVANÝ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE
Z OBLASTI PRŮMYSLOVÉ A KOMUNÁLNÍ EKOLOGIE

YEAR 2017

No. 2

Pages 42 – 111

Patron of the issue

**INSTITUT ENVIRONMETÁLNÍCH TECHNOLOGIÍ
VŠB-Technická univerzita Ostrava**

www.ietech.eu

(INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY, VSB-Technical University of Ostrava)

OBSAH / INDEX

Úvodní slovo šéfredaktora / Editorial	44
Pro autory / For authors	45
Photocatalytic degradation of nitric oxide on various cerium doped TiO₂ thin layers Fotokatalytická degradace oxidu dusnatého na tenkých filmech s různým obsahem ceru dopovaného TiO ₂ <i>Marcel ŠIHOR, Ivana TROPPOVÁ, Lenka MATĚJOVÁ, Martin RELI, Lucie OBALOVÁ, Kamila KOČÍ</i>	46
Cs doped cobalt based deN₂O catalyst – Pilot plant results DeN ₂ O katalyzátor na bázi kobaltu promotovaný cesiem – výsledky poloprovozních měření <i>Kateřina PACULTOVÁ, Žaneta CHROMČÁKOVÁ, Lucie OBALOVÁ</i>	55
Optimization of pressurized water and pressurized/supercritical methanol processing of Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n mixed oxide designed for mitigation of model dye Acid orange 7-polluted water Optimalizace podmínek přípravy Zr _{0.1} Ti _{0.9} O _n přetlakovou vodou a přetlakovým/superkritickým methanolem pro čištění vody znečištěné modelovým barvivem Acid oranž 7 <i>Ivana TROPPOVÁ, Jaroslav LANG, Lenka MATĚJOVÁ</i>	64
Gasification of the Tar Deposits Zplyňování dehtových úsad <i>Adrian PRYSZCZ, Barbora GRÝCOVA, Pavel LESTINSKY</i>	77
Materiálové a energetické využití suchého stabilizovaného čistírenského kalu – výroba biocharu středně-teplotní pomalou pyrolýzou Material and Energy Utilization of Dry Stabilized Sewage Sludge – Production of Biochar by Medium-Temperature Slow Pyrolysis <i>Michael POHOŘELÝ, Jaroslav MOŠKO, Boleslav ZACH, Michal ŠYC, Šárka VÁCLAVKOVÁ, Michal JEREMIÁŠ, Karel SVOBODA, Sjarhei SKOBLIA, Zdeněk BEŇO, Jiří BRYNDA, Lukáš TRAKAL, Pavel STRAKA, Olga BIČÁKOVÁ, Petra INNEMANOVÁ</i>	83
Testování vysokoteplotní sorpce CO₂ v laboratorní fluidní aparatuře Testing of high temperature CO ₂ sorption in the laboratory fluidised bed apparatus <i>Marek STAF, Karel CIAHOTNÝ</i>	90
Jak ovlivňují socio-demografické proměnné produkci tříděného sběru komunálního odpadu? Případová studie České republiky How do socio-demographic characteristics influence separate collection of municipal waste? Case study of the Czech Republic <i>Kristýna RYBOVÁ</i>	102

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

Časopis je na Seznamu neimpaktovaných recenzovaných periodik vydávaných v ČR. Vychází od roku 2008.

Ročník 2017, číslo 2

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

Adresa redakce: CEMC, ul. 28. pluku 524/25, 101 00 Praha 10, ČR, fax: +420/274 775 869

Šéfredaktor: Ing. Ondřej Procházka, CSc., tel.: (+420) 723 950 237, e-mail: prochazka@cemc.cz, wasteforum@seznam.cz

Redakční rada: Ing. Vratislav Bednařík, CSc.; doc. Ing. Vladimír Čablík, CSc.; prof. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.; prof. Ing. Tomáš Havlík, DrSc.; prof. Ing. František Hrdlička, CSc.; Ing. Slavomír Hredzák, CSc.; prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D.; prof. Ing. František Kaštánek, CSc.; doc. RNDr. Jana Kotovicová, Ph.D.; doc. Dr. Ing. Martin Kubal; prof. Ing. Mečislav Kuraš, CSc.; prof. Mgr. Juraj Ladomerský, CSc.; prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.; prof. Norbert Miskolczi; prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.; Ing. Miroslav Punčochář, CSc.; DSc.; Klara Slezakova; Lenka Svecova; doc. Ing. Miroslav Škopán, CSc.; prof. Ing. Lubomír Šooš, Ph.D.; prof. dr. hab. inž. Barbara Tora.

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 4. 2017. Vychází: 5. 6. 2017



Úvodní slovo šéfredaktora

Vážení čtenáři,

máte před sebou otevřené druhé letošní číslo, jehož patronem je Institut environmentálních technologií VŠB-TU Ostrava a kterému tímto děkuji za finanční podporu.

Současně využívám této příležitosti, abych připomněl některé novinky, které začnou platit od 2. pololetí 2017.

První změnou je to, že publikační poplatek se bude platit za všechny příspěvky bez ohledu na to, jestli obsahují Poděkování či nikoli. Výše publikačního poplatku zůstává beze změny, tj. 200 Kč za stránku u článků v angličtině a 500 Kč za články v češtině či slovenštině.

Druhou novinkou je to, že v případě, kdy na základě negativního výsledku recenzního řízení nebude článek publikován, bude autorovi fakturován redakční poplatek v poloviční výši oproti publikačnímu poplatku.

Novinkou není, ale pro úplnost dodávám, že za uveřejnění příspěvků nekomerčního rázu v části čísla označené Nerecenzované a komerční příspěvky/Non peer-reviewed and commercial papers je naopak publikační příspěvek dvojnásobný, tj. 400 Kč u příspěvků v angličtině a 1000 Kč za příspěvky v českém či slovenském jazyce.

Všechny výše uvedené ceny jsou bez DPH. K těmto změnám vydavatel tohoto časopisu přistoupil proto, že si již nemůže nadále dovolit dotovat vydávání tohoto periodika a věří, že díky této změně se ekonomika tohoto projektu dostane z červených do černých čísel.

Nejbližší redakční uzávěrka je 8. července, další pak 8. října.

Ondřej Procházka

Editorial

Dear readers,

This is the second issue of the WASTE FORUM this year. It is patronized by the Institute of Environmental Technologies at VŠB-TU Ostrava whose financial support we greatly appreciate.

At the same time, I take this opportunity to remind you of some novelties which will take place from the second half of 2017.

First of all a publishing fee will be charged for all contributions, regardless of whether they contain the acknowledgments or not. The publication fee remains unchanged, CZK 200 per page for articles in English and CZK 500 for articles in Czech or Slovak.

Secondly if the article is not published on the basis of the negative result of the review process, one half of the whole amount of a publishing fee will be charged.

I would also like to remind that publication fee of non-commercial contribution is twice as much as publication of commercial contributions in the section called Non-peer-reviewed and Commercial Papers, i.e. CZK 400 for contributions in English and CZK 1000 for contributions in Czech or Slovak language.

All the above prices are exclusive of VAT. These changes made by the publisher are caused by insufficient financial state of the project and we hope they will help to improve the situation. The next editorial deadlines are July 8 and October 8.

Ondřej Procházka

Pro autory

Časopis vychází pouze v elektronické podobě a čísla jsou zveřejňována na volně přístupných internetových stránkách www.WasteForum.cz.

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

Publikační jazyk je čeština, slovenština a angličtina. 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 preferována angličtina. V tomto případě je nezbytnou součástí článku na konci název, kontakty a abstrakt v českém či slovenském jazyce, přičemž rozsah souhrnu není shora nijak omezen.

Uveřejnění příspěvků v časopisu WASTE FORUM bylo dosud 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 2017, další pak 8. října 2017.

For authors

WASTE FORUM is an electronic peer-reviewed journal that primarily publishes original scientific papers from scientific fields focusing on all forms of solid, liquid and gas waste. Topics include waste prevention, waste management and utilization and waste disposal. Other topics of interest are the ecological remediation of old contaminated sites and topics of industrial and municipal ecology.

WASTE FORUM publishes papers in English, Czech or Slovak. Articles submitted must include a abstract in Czech (Slovak) or English language, respectively.

Manuscripts for publication in the journal WASTE FORUM should be sent only in **electronic form** to the e-mail address prochazka@cemc.cz or wasteforum@seznam.cz. Manuscripts must be fully formatted (i.e. printer-ready) in MS WORD. The file should have a name that begins with the surname of the first author or the surname of the corresponding author. **Due to the personal connection of the editorial staff with the editors of the professional monthly journal ODPADOVE FORUM, authors need to clearly state that their manuscripts are intended for publication in WASTE FORUM.**

All articles submitted for publication in WASTE FORUM undergo assessment by two independent reviewers. The reviews are dispatched to authors anonymously, i.e. the names of the reviewers are not disclosed to the authors.

All papers that was not subjected to a peer-review are labeled in a header of each page by the text ***Not peer-reviewed and commercial papers.***

Publication of the articles is generally free. However, revenue to cover at least the necessary external costs associated with the issuance of the magazine, we select a symbolic fee for the publication of gratitude grant agency or a statement that the article was created as part of a project solution. The fee is **200 CZK per each new page for articles reviewed part of issue and CZK 500 for every new page for contributions in the second part of the issue.**

The deadline of the next issue is on July 8, more on October 8, 2017.

Photocatalytic degradation of nitric oxide on various cerium doped TiO₂ thin layers

Marcel ŠIHOR, Ivana TROPPOVÁ, Lenka MATĚJOVÁ, Martin RELI, Lucie OBALOVÁ, Kamila KOČÍ

Institute of Environmental Technology, VSB-Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33, Ostrava-Poruba
e-mail: marcel.sihor@vsb.cz

Abstract

The photocatalytic methods for removal of nitrogen oxides have recently become very interesting research field. Photo-deNO_x processes offer attractive method for the reduction of these harmful gases. The photocatalytic degradation of nitric oxide is a promising method, especially after finding the optimal photocatalyst, which will increase the efficiency of the method and allow the photocatalytic degradation of nitric oxide under visible light irradiation.

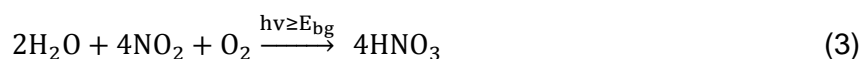
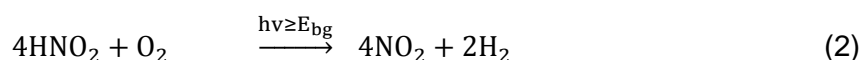
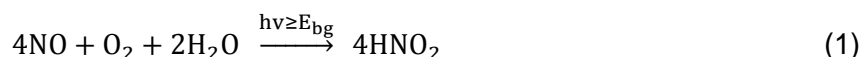
This work describes photocatalytic degradation of nitric oxide using thin layers of cerium doped TiO₂. TiO₂ photocatalysts with cerium content of 0.7; 1.4 and 6.3 wt. % were prepared by the sol-gel method followed by calcination at 450 °C. Photocatalysts were coated on concrete blocks. Prepared thin layers were characterized by XRD, XRF, UV-Vis spectrometry and nitrogen physisorption. The photocatalytic measurements were carried out in the flow reactor constructed according the ISO 22197-1:2007. The addition of cerium led to an increase of specific surface area and decrease of absorption edge energies. Nevertheless, the specific surface area is not the decisive parameter in photocatalysis and the experimental results showed that the sample with the highest specific surface area was the least photocatalytically active. The most photocatalytically active thin layer for the decomposition of NO was the one containing 0.7 wt. % Ce. The highest conversion of NO in presence of this thin layer reached 27 % but only small part of NO was decomposed to O₂ and N₂. Majority of converted NO was oxidized to NO₂ and NO₃⁻ and NO₂⁻ species.

Keywords: Photocatalysis, NO_x, TiO₂, cerium, Nitric oxide.

Introduction

The nitrogen oxides (NO and NO₂) belong to pollutants produced by the combustion processes in the presence of air, such as from cars or power plants. The nitrogen oxides contribute to the formation of acid rain, to sick building syndrome and photochemical smog [1]. The majority of such emissions are initially in the form of nitric oxide (NO), it is oxidized in the atmosphere to form nitrogen dioxide (NO₂) [2], which ranks among the toxic substances. The significant amounts of NO_x in the atmosphere is attracting great interest focused on the removal of NO and NO₂ from the environment. One possibility is to use the semiconductor photocatalysis using active nano-building materials, typically based on titanium dioxide (TiO₂) [3]. Among the semiconductors, TiO₂ is the most commonly used material as photocatalyst owing to its strong redox ability, abundance, chemical stability, non-toxicity and relatively low production cost [4]. However, TiO₂ has a few drawbacks, which restrict its wide applications. For example, size of the band gap is 3.2 eV, which mean TiO₂ can absorb only 3 – 5 % of sunlight as it can be excited only by UV light with wavelength shorter than 388 nm. Moreover, most of its photo-generated electron–hole pairs prefer recombination over separation, resulting in low quantum efficiency. Therefore, developing visible light responsive and high quantum efficient photocatalysts has become one of the most important topics in photocatalysis research field. To achieve this aim, researchers have tried various ways to modify TiO₂, such as dye sensitizing [5], doping [6-8], semiconductor compounding [9], and noble metal deposition [10-13], of which noble metal deposition has attracted much attention because of its unique character

which greatly improves the photocatalytic properties of TiO₂. Sheng et al. [14] found that palladium (Pd) modified TiO₂ showed an enhanced activity for the photocatalytic oxidation of NO. Wu et al. [11] concluded that Pd²⁺ deposited on TiO₂ mainly contribute to the improvement of photocatalytic activity. Pd²⁺ deposition enhanced the NO adsorption capacity and prevented the electron-hole recombination by electron trapping on Pd²⁺. Hashimoto et al. [12] indicated that the adsorbed NOx scarcely suppressed the photo-oxidation of NO on RhCl₃/TiO₂ and H₂PtCl₆/TiO₂ photocatalysts since the active sites were different from the adsorption sites. Lin et al. [13] reported that platinum (Pt) modified TiO₂ exhibited higher photocatalytic activity than TiO₂ for NOx oxidation and the Pt modification enhanced the further oxidation of NO₂ to NO₃⁻. However, nearly all the reported noble metal modifications to TiO₂ are surface modification, such as impregnation and ultraviolet (UV) deposition, which only improves the UV light driven photocatalytic activity or only improves the visible light driven activity while the UV light driven activity remains the same or even decreases [15-18]. The key role played by photochemical reaction on the surface of TiO₂[19-21] can be expressed by the following equations (1-3):



The photocatalytic oxidation of NO was considered of sufficient importance that it was the first granted ISO standard for photocatalysis, ISO 22197, published in 2007 [22]. This standard governs the description of the photocatalytic reactor, and the conditions during the reaction process.

This work is dealing with photocatalytic thin layers on concrete plates used for the mitigation of nitric oxide. Titanium dioxide photocatalysts modified by various amounts of cerium were used as the thin layers. To the best of authors knowledge cerium modified titania photocatalysts were never used for the photocatalytic oxidation of nitric oxide.

Experimental

Preparation of cerium doped TiO₂ photocatalysts

The parent TiO₂ and a set of cerium doped TiO₂ photocatalysts with 0.7; 1.4 and 6.3 wt.% of Ce were prepared via sol-gel processing controlled within reverse micelles of nonionic surfactant Triton X-114 in cyclohexane in combination with calcination [23 – 25]. Titanium(IV) isopropoxide (Ti(OCH(CH₃)₂)₄, purity >97 %, Aldrich) and cerium(III) nitrate hexahydrate (Ce(NO₃)₃·6H₂O, Aldrich) were used as metal cations sources. For TiO₂ synthesis, the molar ratio of cyclohexane : Triton X-114 : H₂O : Ti(OCH(CH₃)₂)₄ was kept 11:1:1:1 [23]. For the synthesis of Ce-doped TiO₂ (0.7, 1.4 and 6.3 wt.% of Ce), the molar ratio of cyclohexane : Triton X-114 : H₂O : Ce(NO₃)₃·6H₂O + Ti(OCH(CH₃)₂)₄ was also 11:1:1:1, the appropriate amount of Ce(NO₃)₃·6H₂O was always dissolved using 3.5 ml of anhydrous ethanol [25, 26]. The prepared homogeneous transparent sols were poured in small glass beakers. Concrete plates were dipped in sol, using dip coating technique. The sols converted into rigid transparent yellow-colored gels on the surface of a concrete plate. Plates were dried at room temperature for 4 hours and afterwards were thermally treated at 450 °C for 4 h with heating rate 10 °C/min in order to anchor photocatalyst on the surface of the concrete plate.

Characterization techniques

Prepared photocatalysts were characterized by techniques, such as N₂ physisorption, XRD, XRF and UV-Vis DRS. Nitrogen physisorption was performed on the automated volumetric apparatus 3Flex (Micromeritics Instruments, USA). Samples were degassed at 200 °C for two days under less than 1 Pa vacuum. The adsorption-desorption isotherms of nitrogen were measured at -196 °C. The specific surface area (S_{BET}), was calculated according to the classical Brunauer-Emmett-Teller (BET) theory for

the p/p₀ range of 0.05 – 0.25. Pore-size distribution (PSD) was evaluated from the adsorption branch of the nitrogen adsorption-desorption isotherm using Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method with FAAS correction, the empirical Broekhoff-De Boer standard isotherm and assuming the cylindrical pore geometry [27, 28].

X-ray powder diffraction analysis (XRD) was performed using the X-ray diffractometer Ultima IV Rigaku (Rigaku, Japan). It operates at 40 kV and 40 mA with CuK α radiation (reflection mode, Bragg-Brentano experimental arrangement, scintillation counter). The XRD patterns were recorded in the 2 – 70° 2 θ range with a scanning rate of 3°/min. The samples were placed in a ground glass depression in the sample holder and flattened with a glass slide. X-ray beam was demarcated by 2/3° divergence, 10 mm divergent height limiting, 2/3° scattering, 0.6 mm receiving slits and phase analysis was evaluated by database PDF-2 Release 2011.

Ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectra of samples dispersions were measured in 1-cm-path length quartz cuvettes using a UV-Vis spectrometer Lambda 25 (Perkin Elmer, USA), at 200 – 800 nm.

Chemical analysis of powder catalysts was done on an ARL 9400 XP sequential WD-XRF spectrometer. All peak intensity data were collected under vacuum conditions using the software WinXRF. The analysed powders were pressed into pellets about 0.6 mm thick and the diameter of 25 mm without any binding agent and covered with 4 μ m supporting polypropylene film.

Photocatalytic tests

The experiment was conducted according to the above mentioned standards. ISO 22197 [22] specifies the size of the sample size 5x10 cm (50 cm²), UVA radiation intensity of 1 mW cm⁻¹ and total flow rate of 3.0 dm³ min⁻¹. To prepare the gas mixture at a concentration of 1.0 ppmv (1 ml NO / 1L air = ppmv) of NO, two mass controllers (SIERRA) were used. The mixing loop and humidity probe were used in order to obtain gas mixture at RH = 50 % and 25 °C. The gas mixture containing 1 ppmv of NO at a volumetric flow rate of 3.0 dm³ min⁻¹ was continuously blown into the reactor. Gas mixture flows over the sample with the help of linear flow. The concentration of NO, NO₂ and NO_x was analysed with the aid of photoluminescent analyser. Scheme of photoreactor according to ISO.

Results and discussion

Photocatalysts characterization

The real cerium amounts (in wt. %) in Ce-doped titania photocatalysts and specific surface areas (S_{BET}) of all prepared photocatalysts along with commercial TiO₂ Evonik P25 are summarized in Table 1. It can be easily noticed that the addition of cerium within 0.7, 1.4 and 6.3 wt. % leads to the monotonous increase of the specific surface area of prepared photocatalysts. These results follow the trend revealed in more detailed surface area and porous structure morphology investigation of cerium doped titania in our previous work [29], where higher amounts of cerium were added to titania. Further increase of cerium amount decreased all textural properties due to nucleation of CeO₂ [29]. Because these photocatalysts modified by low amount of cerium are prepared in the same way as the ones with high amount of cerium, we can safely presume the same (increasing) trend in the change of other textural properties (S_{meso} , V_{micro}) of the photocatalyst. The significant effect of cerium addition on the textural properties of the investigated photocatalysts can be attributed to microstructural changes caused by doping.

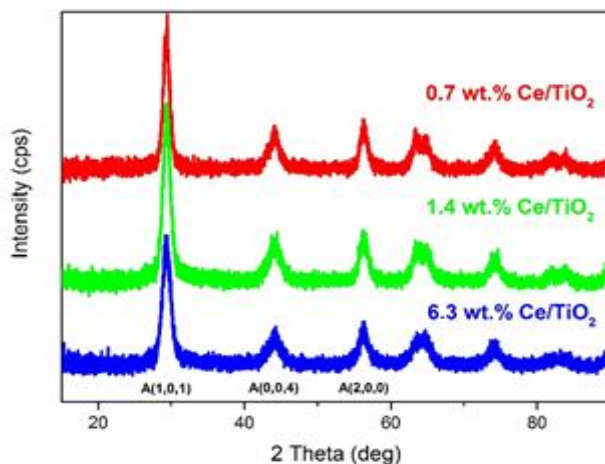


Figure 1: X-ray diffraction of thin layers

From XRD it is obvious that on the surface is just anatase phase (Figure 1). From the large width of the peak it is clear that it is nanocrystalline. Other minority phase, which would be expected (brookite, CeO₂) cannot be identified because their strong diffraction peaks overlap with the peak from the substrate of the concrete block.

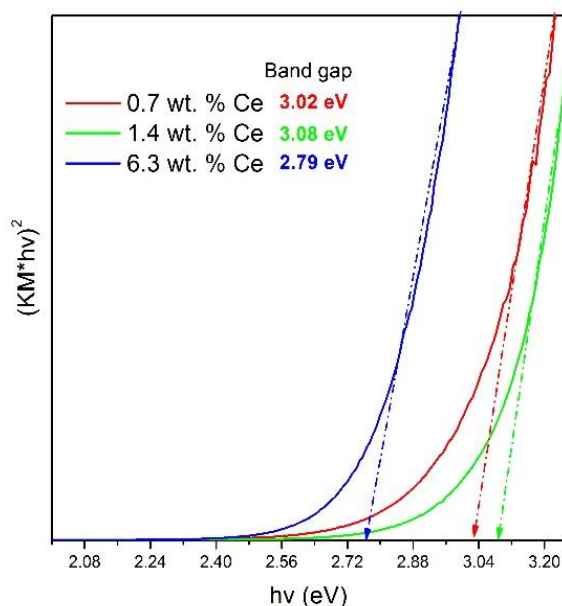


Figure 2: UV-Vis DRS spectrum of thin layers

Figure 2 shows the diffuse reflectance spectra of the prepared cerium doped TiO₂ thin layers. The absorption edge energy values of the prepared photocatalysts were calculated by plotting the $F(R_{\infty}) = \frac{1-R_{\infty}}{2R_{\infty}}$ versus photo energy. The band gap energy of cerium doped TiO₂ is shown in the Table 1. The doping by cerium leads to lowering of absorption edges, which indicates a shift into the visible light region.

Table 1: Characterization of thin layers

Sample	S _{BET} (m ² /g)	E _{bg} (eV)	Ce (wt. %)
0.7 wt. % Ce	87	3.02	0.72
1.4 wt. % Ce	87	3.08	1.44
6.3 wt. % Ce	114	2.79	6.29

According to the ISO 22197 were calculated the following amounts: the total amount of NO which entered the reactor, the total amount of NO photocatalytically removed, the total amount of NO₂ generated and the total amount of nitrogen in the leachate of concrete block after the measurement. The above mentioned amounts were calculated after 5 h of irradiation (steady state) during the ISO standard test and the values were calculated according to following equations (4 – 6). The results are shown in Table 2.

$$n_{\text{ads}} = (f/22.4) \left\{ \int (c_{\text{NO}_i} - c_{\text{NO}}) dt - \int c_{\text{NO}_2} dt \right\} \quad (4)$$

$$n_{\text{NO}} = (f/22.4) \int (c_{\text{NO}_i} - c_{\text{NO}}) dt \quad (5)$$

$$n_{\text{NO}_2} = (f/22.4) \int c_{\text{NO}_2} dt \quad (6)$$

where, n_{ads} is the amount of NO_x adsorbed on the surface of tested sample, f is air flow in the reactor converted to the standard state (L/min), c_{NO_i} is volumetric NO concentration (ml/L = ppmv) at the reactor inlet, c_{NO} volumetric NO concentration (ml/L) at the outlet of the reactor, c_{NO_2} is volume concentration of NO₂ (ml/L) at the outlet of the reactor, n_{NO} is the amount of NO removed by the photocatalysis and n_{NO_2} is the amount of NO₂ removed by the photocatalysis. Integrations were calculated for the period of irradiation of the sample with UV light (5 hours – steady state).

Table 2: Results of the balance calculations of selected substances

Sample	NO at the inlet of the reactor (μmol)	NO at the outlet of the reactor (μmol)	NO removed (μmol)	NO ₂ generated (μmol)	N ₂ in the leachate (μmol)
0.7 hm. % Ce	44.78	30.18	14.6	9.11	2.75
1.4 hm. % Ce	40.75	33.59	7.16	4.60	1.63
6.3 hm. % Ce	41.10	38.97	2.13	0.86	0.91

After the test, the photocatalytic concrete blocks were leached in distilled water. Afterwards the concentrations of NO₃⁻ and NO₂⁻ species were determined in the leachate. Based on the measured amounts of nitrogen species the nitrogen balance can be calculated. The nitrogen balance is pointing to a fact that around 50 % of photocatalytically removed NO is oxidized to NO₂ and almost the rest is forming NO₃⁻ and NO₂⁻ species. Only very small amount is decomposed to nitrogen and oxygen.

Photocatalytic decomposition of NO_x

There is a noticeable immediate decrease in concentrations of NO and NO_x after switching on the light source. On the other hand, the concentration of NO₂ sharply increased. After switching off the light source there is a reversion to the original concentrations in all cases.

The measurement results of photocatalytic degradation of NO and NO_x are shown in Figure 3. The maximum NO conversion (27.0 %) was achieved in the presence of 0.7 wt. % Ce. The activity of the tested samples decreased in the following order: 0.7 wt. % Ce (27.0%), 1.4 wt. % Ce (14.1 %) and

6.3 wt. % Ce (4.4 %). Since part of the NO oxidize to NO₂, the more precise evaluation of the activities of the tested samples is the conversion of NO_x (NO + NO₂), where concentration's in the presence of tested samples decreased in the following order: 0.7 wt. % Ce (9.5 %), 1.4 wt. % Ce (4.5 %) and 6.3 wt. % Ce (2.4 %) as shown in Figure 3.

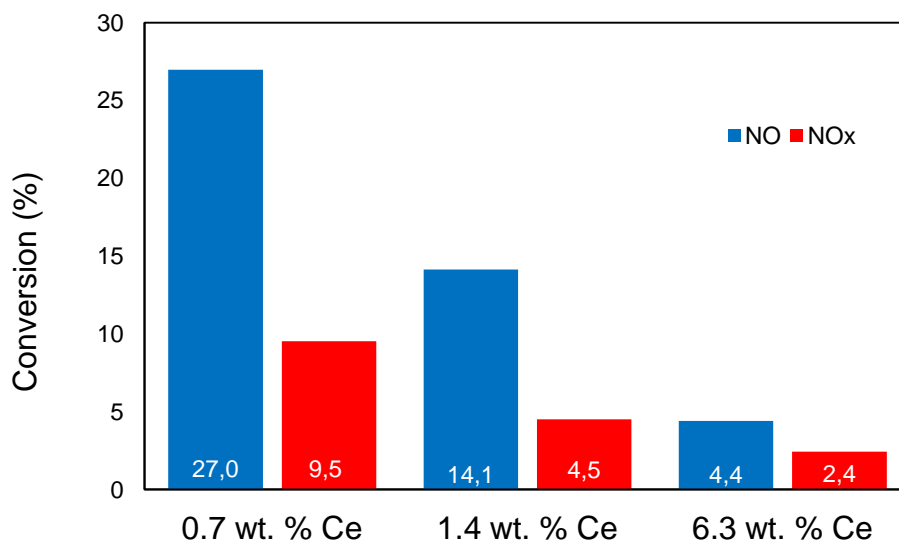


Figure 3: Comparison of average conversions of NO and NO_x. in presence of different thin layers

The mechanism of the photocatalytic oxidation of NO is a complex process and the photocatalytic activity of the photocatalyst can be influenced by several properties, such as absorption edge energy, specific surface area or the potentials of generated electrons and holes. These properties can be more or less influenced by the doping of TiO₂. In this case the addition of higher amount of cerium led to increase of specific surface area but the photocatalytic activity of 6.3 wt. % Ce/TiO₂ was lower compared to 0.7 wt. % Ce/TiO₂. These results imply specific surface area is not the decisive parameter of this reaction.

The absorption edge energy is one of the most important property of the photocatalyst. Nevertheless, the lower absorption edge energy does not always mean higher photocatalytic activity under 365 nm irradiation.

Since the photocatalyst containing 6.3 wt. % of cerium had the lowest absorption edge energy and the highest specific surface area but the lowest photocatalytic activity it can be assumed these properties are not the most decisive ones in the case of photocatalytic oxidation of nitric oxide. The lower photocatalytic activity is probably connected to too high amount of cerium, which covers the surface of TiO₂ and blocks the incoming photons from reaching the semiconductor surface, which would result in generation of electron-hole pair. These findings correlate to ones we did in our previous research with cerium modified titanium dioxide [24, 29].

Conclusion

The prepared TiO₂ thin layers containing cerium of 0.7; 1.4 and 6.3 wt. % were characterized by X-ray diffraction analysis, X-ray fluorescence analysis, UV-Vis spectroscopy and nitrogen physisorption. The exact contents of cerium in the TiO₂ based photocatalysts were determined from X-ray fluorescence analysis. From the diffraction peaks in XRD analysis, it was found that all the prepared samples have approximately the same crystallite size. Absorption edge energies were evaluated by measuring the UV-Vis diffuse reflectance. The absorption edge energies of the photocatalyst with lower cerium contents were similar (3.02 and 3.08 eV, respectively). An excessive amount of cerium caused a drop in absorption edge energy to 2.79 eV.

Prepared photocatalysts containing 0.7 wt. % Ce and 1.4 wt. % Ce, respectively, showed the same specific surface areas (87 m²/g), specific surface area of the sample with a higher cerium content (6.3 wt. % Ce) was significantly higher (114 m²/g). Photocatalytic activity of prepared thin layers for the decomposition of NO decreased in the following order: 0.7 wt. % Ce > 1.4 wt. % Ce > 6.3 wt. % Ce. Photocatalytically the most active thin layer for the decomposition of NO was the one containing 0.7 wt. % Ce. The conversion of NO reached 27 %.

Based on the obtained results, we can say that the specific surface area is not the decisive parameter in the case of photocatalytic decomposition of NO, as the specific surface area of photocatalyst containing 6.3 wt. % Ce was significantly higher than of the two remaining ones, but the activity was much lower. Cerium doping influences not only the absorption edge energy, but in particular the potentials of generated electrons and holes, which in this case probably plays a key role.

Photocatalytic thin films are a promising method for reducing pollutants in the environment. One of the applications is self-cleaning coatings on buildings.

List of symbols

BET	The method for determining specific surface by BET
BJH	The method for calculating the pore distribution by BJH
E _{bg}	Band gap
FAAS	Faas correlation
h	Planck's constant
PSD	Pore-size distribution
RH	Relative humidity
S _{meso}	Surface of the mesopore
UVA	Ultraviolet radiation at 365 nm
UV-Vis	Ultraviolet–visible spectroscopy
V _{micro}	Volume of micropores
XRD	X-ray diffraction
XRF	X-ray fluorescence
v	Frequency of electromagnetic radiation

Acknowledgements

This work was supported by the “National Feasibility Program I” (project LO1208 “TEWEP”) from Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, by EU structural funding Operational Programme Research. The authors also thank to Marek Solný for the help with photocatalytic tests.

References

- [1] Jones, A. Indoor air quality and health. *Atmospheric Environment*, 33, (1999), 4535 – 4564.
- [2] Carslaw, D. C., Rhys-Tyler, G. New insights from comprehensive on-road measurements of NO_x, NO₂ and NH₃ from vehicle emission remote sensing in London, UK. *Atmospheric Environment*, 81, (2013), 339 – 347.
- [3] Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63, (2008), 515 – 582.
- [4] Yin, S., Liu, B., Zhang, P., Morikawa, T., Yamanaka, K.-I., Sato, T. Photocatalytic oxidation of NO_x under visible led light irradiation over nitrogen-doped titania particles with iron or platinum loading. *Journal of Physical Chemistry C*, 112, (2008), 12425 – 12431.
- [5] Sun, Q., Xu, Y. Sensitization of TiO₂ with aluminum phthalocyanine: factors influencing the efficiency for chlorophenol degradation in water under visible light. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, (2009), 12387 – 12394.
- [6] Li, D., Haneda, H., Labhsetwar, N. K., Hishita, S., Ohashi, N. Visible-light-driven photocatalysis on fluorine-doped TiO₂ powders by the creation of surface oxygen vacancies. *Chemical Physics Letters*, 401, (2005), 579 – 584.
- [7] Cong, Y., Xiao, L., Zhang, J., Chen, F., Anpo, M. Preparation and characterization of nitrogen-doped TiO₂ photocatalyst in different acid environments. *Research on Chemical Intermediates*, 32, (2006), 717 – 724.
- [8] Hung, W. C., Chen, Y. C., Chu, H., Tseng, T. K. Synthesis and characterization of TiO₂ and Fe/TiO₂ nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1,2-dichloroethane. *Applied Surface Science*, 255, (2008), 2205 – 2213.
- [9] Bessekhoud, Y., Robert, D., Weber, J. V. Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, (2004), 569 – 580.
- [10] Guo, H., Kemell, M., Heikkilä, M., Leskelä, M. Noble metal-modified TiO₂ thin film photocatalyst on porous steel fiber support. *Applied Catalysis B: Environmental*, 95, (2010), 358 – 364.
- [11] Wu, Z., Sheng, Z., Wang, H., Liu, Y. Relationship between Pd oxidation states on TiO₂ and the photocatalytic oxidation behaviors of nitric oxide. *Chemosphere*, 77, (2009), 264 – 268.
- [12] Hashimoto, K., Sumida, K., Kitano, S., Yamamoto, K., Kondo, N., Kera, Y., Kominami, H. Photo-oxidation of nitrogen oxide over titanium(IV) oxide modified with platinum or rhodium chlorides under irradiation of visible light or UV light. *Catalysis Today*, 144, (2009), 37 – 41.
- [13] Lin, Y.-M., Tseng, Y.-H., Huang, J.-H., Chao, C. C., Chen, C.-C., Wang, I. Photocatalytic activity for degradation of nitrogen oxides over visible light responsive titania-based photocatalysts. *Environmental Science and Technology*, 40, (2006), 1616 – 1621.
- [14] Sheng, Z., Wu, Z., Liu, Y., Wang, H. Gas-phase photocatalytic oxidation of NO over palladium modified TiO₂ catalysts. *Catalysis Communications*, 9, (2008), 1941 – 1944.
- [15] Ma, C. M., Lee, Y. W., Hong, G. B., Su, T. L., Shie, J. L., Chang, C. T. Effect of platinum on the photocatalytic degradation of chlorinated organic compound. *Journal of Environmental Sciences*, 23, (2011), 687 – 692.
- [16] Wang, H., Wu, Z., Liu, Y., Wang, Y. Influences of various Pt dopants over surface platinized TiO₂ on the photocatalytic oxidation of nitric oxide. *Chemosphere*, 74, (2009), 773 – 778.
- [17] Kominami, H., Sumida, K., Yamamoto, K., Kondo, N., Hashimoto, K., Kera, Y. Visible-light-induced oxidative removal of nitrogen oxides in air by metal chloride-modified titanium(IV) oxide nanoparticles. *Research on Chemical Intermediates*, 34, (2008), 587 – 601.
- [18] Ishibai, Y., Sato, J., Akita, S., Nishikawa, T., Miyagishi, S. Photocatalytic oxidation of NO_x by Pt-modified TiO₂ under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188, (2007), 106 – 111.
- [19] Ibusuki, T., Takeuchi, K. Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis. *Journal of Molecular Catalysis*, 88, (1994), 93 – 102.
- [20] Bowering, N., Walker, G. S., Harrison, P. G. Photocatalytic decomposition and reduction reactions of nitric oxide over Degussa P25. *Applied Catalysis B: Environmental*, 62, (2006), 208 – 216.
- [21] Devahasdin, S., Fan, C., Li, K., Chen, D. H. TiO₂ photocatalytic oxidation of nitric oxide: Transient behavior and reaction kinetics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 156, (2003), 161 – 170.

- [22] 22197-1:2007, I. S. O., Fine Ceramics, Advanced Technical Ceramics – Test Method for Air-Purification Performance of Semiconducting Photocatalytic Materials—Part 1: Removal of Nitric Oxide, 2007.
- [23] Matějová, L., Cajthaml, T., Matěj, Z., Benada, O., Klusoň, P., Šolcová, O. Super/subcritical fluid extractions for preparation of the crystalline titania. *Journal of Supercritical Fluids*, 52, (2010), 215 – 221.
- [24] Reli, M., Ambrožová, N., Šihor, M., Matějová, L., Čapek, L., Obalová, L., Matěj, Z., Kotarba, A., Kočí, K. Novel cerium doped titania catalysts for photocatalytic decomposition of ammonia. *Applied Catalysis B: Environmental*, 178, (2015), 108 – 116.
- [25] Matějová, L., Valeš, V., Fajgar, R., Matěj, Z., Holý, V., Šolcová, O. Reverse micelles directed synthesis of TiO₂-CeO₂ mixed oxides and investigation of their crystal structure and morphology. *Journal of Solid State Chemistry*, 198, (2013), 485 – 495.
- [26] Matejova, L., Sihor, M., Brunatova, T., Ambrozova, N., Reli, M., Capek, L., Obalova, L., Koci, K. Microstructure-performance study of cerium-doped TiO₂ prepared by using pressurized fluids in photocatalytic mitigation of N₂O. *Research on Chemical Intermediates*, 41, (2015), 9217 – 9231.
- [27] Matějová, L., Šolcová, O., Schneider, P. Standard (master) isotherms of alumina, magnesia, titania and controlled-pore glass. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107, (2008), 227 – 232.
- [28] Sing, K. S. W., Williams, R. T. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. *Adsorption Science and Technology*, 22, (2004), 773 – 782.
- [29] Matějová, L., Kočí, K., Reli, M., Čapek, L., Hospodková, A., Peikertová, P., Matěj, Z., Obalová, L., Wach, A., Kuśtrowski, P., Kotarba, A. Preparation, characterization and photocatalytic properties of cerium doped TiO₂: On the effect of Ce loading on the photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 152-153, (2014), 172 – 183.

Fotokatalytická degradace oxidu dusnatého na tenkých filmech s různým obsahem ceru dopovaného TiO₂

Marcel ŠIHOR, Ivana TROPPOVÁ, Lenka MATĚJOVÁ, Martin RELI, Lucie OBALOVÁ, Kamila KOČÍ

Institut Enviromentálních Technologíí, VŠB-Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu
15/2172, 708 33, Ostrava-Poruba
e-mail: marcel.sihor@vsb.cz

Souhrn

V poslední době jsou fotokatalytické metody pro odstraňování oxidů dusíku velice intenzivně zkoumány. Foto-deNO_x procesy jsou alternativní metodou pro snížení těchto škodlivých polutantů. Fotokatalytická degradace oxidu dusnatého je slibnou metodou, a to zejména pro nalezení optimálního fotokatalyzátoru, který umožní fotokatalytickou degradaci oxidu dusného v oblasti viditelného světla.

Tato práce se zabývá fotokatalytickou degradací NO na tenkých filmech cerem dopovaného TiO₂. Fotokatalyzátory TiO₂ s obsahem ceru 0,7; 1,4 a 6,3 hm. % byly připraveny sol-gel metodou a poté kalcinovány při teplotě 450 °C. Připravené fotokatalyzátory byly naneseny na betonové bločky. Připravené tenké filmy byly charakterizovány pomocí rentgenové difrakce, rentgenové fluorescence, UV-Vis spektrometrie a fyzisorpce dusíkem. Fotokatalytické měření bylo prováděno v průtočném reaktoru zkonstruovaném podle ISO normy 22197-1:2007.

Přídavek ceru vedl ke zvýšení specifického povrchu a snížení adsorpční hrany. Nicméně specifický povrch nebyl rozhodujícím parametrem ve fotokatalýze a experimentální výsledky potvrdily, že vzorek s největším specifickým povrchem vykazoval nejnižší fotokatalytickou aktivitu. Fotokatalyticky neaktivnějším tenkým filmem pro degradaci NO byl vzorek, který obsahoval 0,7 hm. % Ce. V jeho přítomnosti bylo dosaženo nejvyšší konverze NO, a to 27 %, ale pouze malá část NO se rozložila na O₂ a N₂, většina NO byla oxidována na NO₂ a NO₃⁻ a NO₂⁻.

Klíčová slova: Fotokatalýza, NO_x, TiO₂, cer, oxid dusnatý

Cs doped cobalt based deN₂O catalyst - Pilot plant results

Kateřina PACULTOVÁ, Žaneta CHROMČÁKOVÁ, Lucie OBALOVÁ

VŠB-Technical University of Ostrava, Institute of Environmental Technology,
17.listopadu 15, 708 33 Ostrava, e-mail: katerina.pacultova@vsb.cz

Summary

The Cs-doped Co-Mn-Al mixed oxide deN₂O catalyst was prepared by calcination of Co-Mn-Al layered double hydroxide, subsequent impregnation with Cs₂CO₃ and shaping into tablets 5x5 mm. Tablets were tested for N₂O decomposition in pilot scale reactor connected at the bypassed tail gas from the nitric production plant downstream of the SCR NO_x/NH₃ catalyst with the aim to perform kinetic measurements. A special attention was paid to study the changes in the catalytic performance, which was monitored using both the long-term catalytic test and the comparison of physical-chemical properties of the fresh and used catalyst. The changes in catalyst reducibility, caused by the time-on-stream operation of the catalyst for 142 days in the pilot reactor, did not negatively affect the catalytic performance. High and stable performance in the N₂O removal was reached - average value of N₂O conversion 75 ± 7 % at 450 °C was kept (WHSV = 8,1 kg_{gas} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹). The presented data can be used to assess the necessary amount of a real catalyst for N₂O emission lowering in different plants operating at specific conditions.

Keywords: Nitrous Oxide, Catalytic Decomposition, Mixed Oxide, Cesium Promoter, Pilot Plant, Stability

Introduction

Nitrous oxide, greenhouse gas and cause of ozone layer depletion, is formed as an undesirable by-product during catalytic oxidation of ammonia in nitric acid production plants. Depending on the location in the process, the approaches of lowering of N₂O from nitric acid plants can be classified into three groups: (i) preventing of N₂O formation in the ammonia burner, (ii) N₂O removal from NO_x gases between the ammonia burner and the absorption column (high temperature de N₂O), and (iii) N₂O removal from the tail gas downstream (low temperature deN₂O). The choice of suitable deN₂O technology depends on the current arrangement of the nitric acid plants. Nowadays, the most known low temperature abatement technology is the EnviNO_x[®]-N₂O manufactured by Süd Chemie and C-NAT catalyst prepared by CRI catalyst Company, both also encompassed in Clean Development Mechanisms projects [1]. However, the offer of commercial catalysts suitable for low temperature N₂O decomposition available at the market is still very limited [2].

Our recent research activities have been focused on development of a catalyst for the low temperature N₂O decomposition. From a wide group of catalytic systems proposed for this process in literature, the cobalt-containing mixed oxides prepared from layered double hydroxide (LDH) precursors have been found to be very efficient in N₂O decomposition [3-8]. We have tested different combinations of metal cations in hydroxide layers at constant M^{II}/M^{III} molar ratio of 2 (M^{II}=Co, Ni, Cu, Mg; M^{III}=Al, Mn, Fe; Aⁿ=CO₃²⁻). Optimization of chemical composition resulted in obtaining the LDH-related Co-Mn-Al mixed oxide with Co:Mn:Al molar ratio of 4:1:1, which showed high activity and stability in wet gas containing oxygen [9]. The catalytic activity of cobalt-containing mixed oxides can be improved by their modification with potassium [10-13] or cesium [14] promoter. Our recent results showed that the optimum content of potassium in Co-Mn-Al mixed oxide is 0.9 – 1.6 wt. % K [12] and about 4 wt. % of Cs [14]. The Co-Mn-Al mixed oxide modified by potassium and cesium promoter was prepared in large scale and tested in real conditions. Results of N₂O catalytic decomposition in the pilot plant reactor installed at the bypassed tail gas from the nitric acid production plant (BorsodChem-MCHZ, Czech Republic) over potassium promoted sample were published previously [15]. Present article summarizes results of pilot plant testing of Co-Mn-Al mixed oxide modified by cesium promoter covering activity, selectivity, kinetics measurements and long term stability tests.

Experimental

Catalyst preparation

The Co-Mn-Al LDH precursor with Co:Mn:Al molar ratio of 4:1:1 was prepared by coprecipitation of corresponding nitrates in an alkaline Na₂CO₃/NaOH solution at 25 °C and pH 10. The resulting suspension was filtered off, washed with water, dried at 105 °C and calcined for 4 hours at 500 °C in air. The resulted mixed oxides were milled, impregnated with Cs₂CO₃, recalined and formed into tablets (5 x 5 mm) shown in Figure 1. Small amount of graphite was added (3 wt. %) for better shaping. The catalyst was produced by ASTIN Catalysts and Chemicals, Ltd., Czech Republic.

Catalyst characterization

The contents of Co, Mn, Al, K and Cs in the catalyst were determined by atomic absorption spectroscopy (AAS) after sample dissolution in hot hydrochloric acid (35 wt. %) and appropriate dilution with distilled water. The concentrations of the metal cations were determined using a SpectrAA880 instrument (Varian).

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded using a Seifert XRD 3000P instrument with Co K α radiation ($\lambda=0.179$ nm, graphite monochromator, goniometer with the Bragg-Brentano geometry) in 2 θ range from 10 to 80° with a step size of 0.05°. Qualitative analysis was performed with the HighScore package (PANalytical, The Netherlands, version 2.0a).

Surface area and mesoporous structure of prepared catalysts were determined by physisorption of nitrogen using Micromeritics ASAP 2020 instrument after catalysts drying at 105 °C for 24 h under vacuum 1 Pa. The adsorption-desorption isotherms of nitrogen at -196 °C were treated by the standard Brunauer-Emmett-Teller (BET) procedure to calculate the specific surface area S_{BET} . An AutoPore 9266 was used to determine catalyst total pore volume, bulk density and pore size distribution and a helium pycnometer AccuPycII 1340 to measure true (helium) catalyst density.

Temperature-programmed reduction (TPR-H₂) measurements were performed with a H₂/N₂ mixture (10 mol. % H₂), flow rate 50 ml min⁻¹ and linear temperature increase 20 °C min⁻¹ up to 500 °C. A change in H₂ concentration was detected with a mass spectrometer Omnistar 300 (Pfeiffer Vakuum). Reduction of the grained CuO (0.16 – 0.315 mm) was performed to calculate absolute values of the hydrogen consumed during reduction. The TPR experiments were evaluated using OriginPro 8.0 software with an accuracy of ± 5 %.

Measurements of N₂O catalytic decomposition in the pilot plant reactor

Pilot plant catalytic measurements of N₂O decomposition were performed in a fixed bed stainless steel reactor (0.31 m internal diameter) in the temperature range from 350 to 450°C and inlet pressure of 0.6 MPa. The reactor was connected at the bypassed tail gas from the nitric acid production plant downstream the selective catalytic reduction (SCR) NO_x/NH₃ catalyst. The catalyst tablets (74.4 kg weight, 62.5 cm bed high) were placed on a stainless steel grate, sieve and bed of ceramic spheres (diameter of 8 mm) with height of 5 cm. On the layer of catalyst, again ceramic spheres (height of 1 cm), sieve and last layer of ceramic spheres (height of 6.5 cm) were placed. The feed to the reactor varied between 300 and 600 kg h⁻¹ and contained typically 300 – 770 ppm N₂O together with oxygen, water vapor and low concentration of NO, NO₂ and NH₃ (0 – 120 ppm NO_x, 0 – 20 ppm NH₃). The variable composition of gas mixture at the reactor inlet was due to the fact that the inlet gas was the real waste gas from nitric acid plant downstream the SCR NO_x/NH₃ unit. The infrared and chemiluminescence on-line analyzers were used for analysis of the gas at the catalyst bed inlet and outlet - Sick (N₂O), Horiba (NO, NO₂), ABB modul Uras 26 (N₂O) and ABB Limas11 (NO, NO₂ and NH₃). The reactor was equipped with on-line monitoring of concentrations of all measured gas components, temperature in the catalyst bed and pressure drop.

Reactor and kinetics models

A pseudo-homogeneous one-dimensional model of an ideal plug flow reactor in isothermal regime at steady state was used for the modelling of pilot plant fixed bed reactor [16]. The first-order rate law was supposed for the kinetics of N₂O decomposition in the excess of oxygen and constant concentration of water vapor and NO_x. Evaluated kinetic parameters, rate constant (k), pre-exponential factor (k_0) and activation energy (E_a) determined from experiments over the catalyst tablets in the pilot plant reactor describe the reaction rate including internal diffusion hindering effect.

$$\ln \frac{1}{1 - X_A} = k \cdot \frac{m}{\dot{m}} \quad (1)$$

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2)$$

This simple model was sufficient for the description of the pilot plant reactor because: (i) the change of volumetric flow along the reactor can be neglected due to the low N₂O concentration; (ii) temperature gradients in the catalyst bed are not expected on account of a low heat release during the reaction; and (iii) the plug flow conditions and homogeneous distribution of the gas residence time were validated because the criterion: $L_b/d_p > 100$ was met.

Polymath software was used for solving the system of ordinary differential equations. For the evaluation of kinetic parameters (k_0 , E_a) from the measurements in the pilot plant reactor, only mass balance was considered while the impulse balance could be neglected due to the pressure drop lower than 10 kPa [17]. Integrated form of mass balance was used for k calculation (Eq. 1), then k_0 and E_a were determined from Arrhenius plot (Eq.2) $\ln k$ versus $1/T$.

Results and Discussion

Characterization of fresh and used catalyst

Physico-chemical properties of the fresh and used Cs doped Co-Mn-Al mixed oxide catalyst are summarized in Table 1. Chemical composition reached demanded values - molar ratio Co:Mn:Al 4:1:1 and 4 wt. % of Cs. Residual sodium concentration was below the limit which could affect the catalyst activity, which means that the catalyst was sufficiently washed during the synthesis. In comparison with laboratory samples prepared previously, the specific surface area is about 20 m².g⁻¹ lower, possibly due to high pressure used for pellets shaping.

Powder XRD patterns of the fresh and used Cs doped Co-Mn-Al mixed oxide catalysts are compared in Figure 1. The mixed oxide with spinel structure was found in both samples. The sharp diffraction line at 31° 2θ corresponding to graphite was clearly apparent in the powder XRD pattern of the fresh catalyst. This line was not observed in the used catalysts, confirming combustion of graphite during the catalytic test. Practically no changes in positions and intensities of spinel diffraction lines were observed when powder XRD patterns of the fresh and used catalysts were compared. Thus, from the point of view of the phase composition, the catalyst can be considered under tested conditions as stable. Also the chemical composition is comparable for fresh and used samples. The finding indicates that losses of cesium from the catalyst surface during its exposition to the relatively high reaction temperatures are negligibly small and specific surface area decreased only slightly.

Table 1: Physico – chemical properties of the fresh and used Cs doped Co-Mn-Al mixed oxide catalysts

	Fresh	Used
Pellet size (mm)	5.1 x 5.1	5.1 x 5.1
Bed density (g.cm ⁻³)	1.48	1.31
He density (g.cm ⁻³)	4.74	4.89
Hg density (g.cm ⁻³)	2.37	2.28
Pellet porosity (-)	0.5	0.5
Mean pore radius (2V/A) (nm)	5.3	5.5
Specific surface area (m ² .g ⁻¹)	68	58
Phase composition	Spinel + graphite phase	Spinel
Chemical composition	45.7 wt. % Co 8.5 wt. % Mn 5.1 wt. % Al 3.4 wt. % Cs 0.1 wt. % Na	45.3 wt. % Co 10.1 wt. % Mn 5.0 wt. % Al 3.7 wt. % Cs - Na
Molar ratio of Co:Mn:Al	4:0.87:0.97	4:0.96:0.97

The reduction pattern (not shown) of the fresh catalyst showed main broad peak with T_{max} of 467 °C. The peak was accompanied by shoulders appearing at 237 °C. The main reduction peak can be ascribed to reduction of Co^{III} → Co^{II} → Co⁰ and to reduction of Mn^{IV} to Mn^{III} oxides [9, 12]. The presence of cesium in the mixed oxides provoked growing of an easily reducible peak (T_{max} of about 237 °C). The reduction pattern of the spent catalyst is different from that of the fresh catalyst. The shoulder intensity and position changed – shoulder T_{max} shift to higher temperatures can be noticed together with increasing of its intensity, while the temperature of reduction of the high temperature peak is comparable. It indicates changes in the bond strength of Co³⁺-O and/or Mn⁴⁺-O which can be caused by promoter migration, subsequent spinel phase crystallization or making active species more accessible by carbon phase burn off. Also the quantitative data (Table 2) confirmed the mentioned changes – the used catalyst contained considerably higher amount of reducible species.

Table 2: TPR-H₂ results of fresh and used Cs doped Co-Mn-Al mixed oxide catalysts.

Catalyst	T_{max} (°C)	Consumption of H ₂ (mmol.g ⁻¹)
Fresh - pellet	237, 467	2.62*
Used - pellet	326, 457	5.26*

* 28 – 505 °C

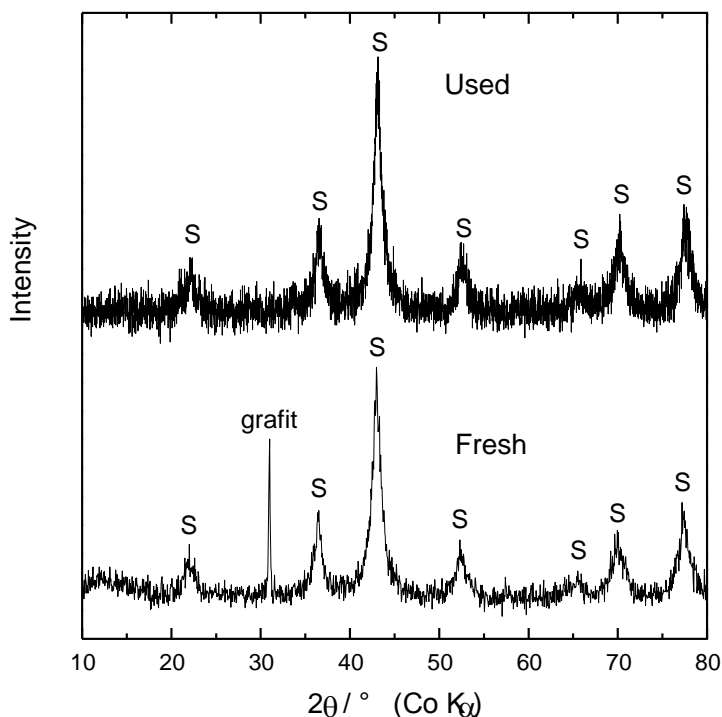


Figure 1: Diffractograms of fresh and used Cs doped Co-Mn-Al mixed oxide catalysts

N₂O catalytic decomposition in pilot plant reactor

Figure 2 shows the temperature dependence of the N₂O conversion on the temperature. At the highest measured temperature of 450 °C the achieved conversion was fluctuating in the range of 64 – 94 %. Thus such a large range of conversions was probably caused by changing the composition of the feed mixture. Laboratory experiments carried out previously showed that N₂O conversion is affected by the presence of water vapor and higher nitrogen oxides (NO, NO₂). The concentration of these oxides entering the bed varied greatly depending on the output from the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia placed upstream the deN₂O reactor. Variation in NO_x concentration was really observed during on-line NO_x analysis at the catalyst bed inlet; oxygen and water vapor contents were not measured. However, it is generally known that they are present in such a tail gas.

TPD-NH₃ laboratory experiments [18] demonstrated that ammonia is strongly bound to the acid sites on the catalyst surface and desorbs at temperatures higher than 500 °C. For this reason, it was assumed that a small amount of unreacted NH₃-SCR of NO_x, which was contained in the inlet reaction mixture, may reduce the activity of the catalyst after the long-term exposure in pilot plant and can thereby cause its deactivation. In Figure 3 there is shown a long-term catalysts stability test at 450 °C and a gas flow rate 600 kg/h corresponding to the weight hourly space velocity (WHSV) 8.1 kg_{gas} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹. It was found that during total operation time (142 days) the catalyst deactivation did not occurred, in spite of significant changes in reducibility. These can be explained by the fact that the changes in reducibility were contradictory to each other in the view of catalyst activity – the increase of reduction temperature was compensated by the increase of amount of reducible species. Conversion of N₂O was maintained at 75 ± 7% during whole period of 142 days. The Cs doped Co-Mn-Al mixed oxide catalyst manifested itself in pilot plant conditions as highly stable.

Results of kinetic experiment are shown in Figure 4. N₂O conversion was monitored at four different flow rates of the reaction mixture (300, 400, 500 and 600 kg/h) and four different temperatures (380, 400, 425 and 450 °C). The N₂O catalytic decomposition was described by the 1st order kinetic equation at given process conditions and values of $E_a = 80\,860\text{ J mol}^{-1}$ and $k_o = 7.6 \cdot 10^6\text{ kg kg}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$ were determined (Figure 5) by simple linear regression analysis with least square approach. Activation energy and pre-exponential factor calculated from the experimental data were used for calculation of

model N₂O conversions, which are shown in dependence of space time (1/WHSV=catalyst mass/mass flow). These are plotted (lines) in Figure 4 together with the experimental points obtained in a pilot plant reactor. Each experimental point represents an average of at least three measurements. The model is in accordance with the experimentally determined points, which confirms the validity of the assumption of the 1st order kinetics.

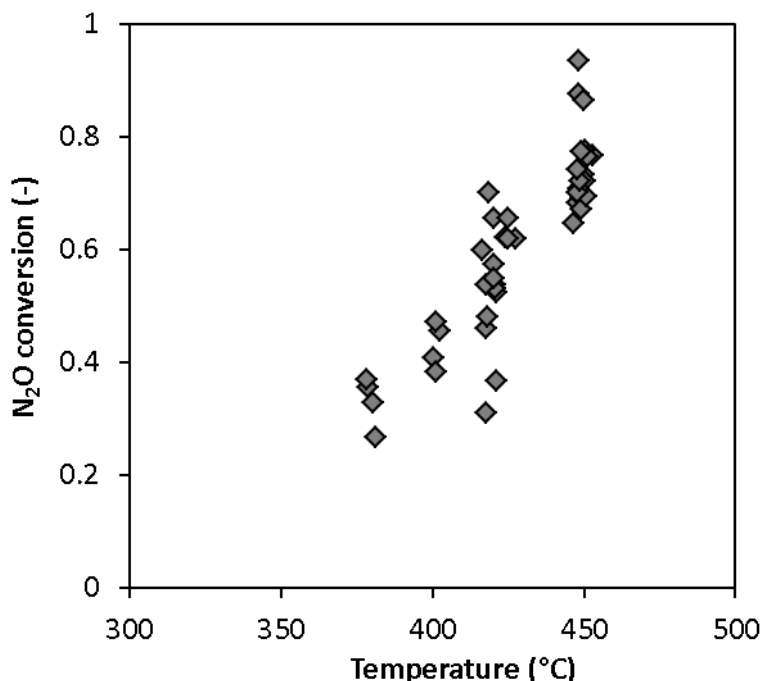


Figure 2: Temperature dependence of N₂O conversion. Conditions: 419 ± 278 ppm N₂O, 20 ± 20 ppm NO, 56 ± 48 ppm NO₂, 7 ± 5 ppm NH₃, WHSV = 8.1 kg_{gas} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹

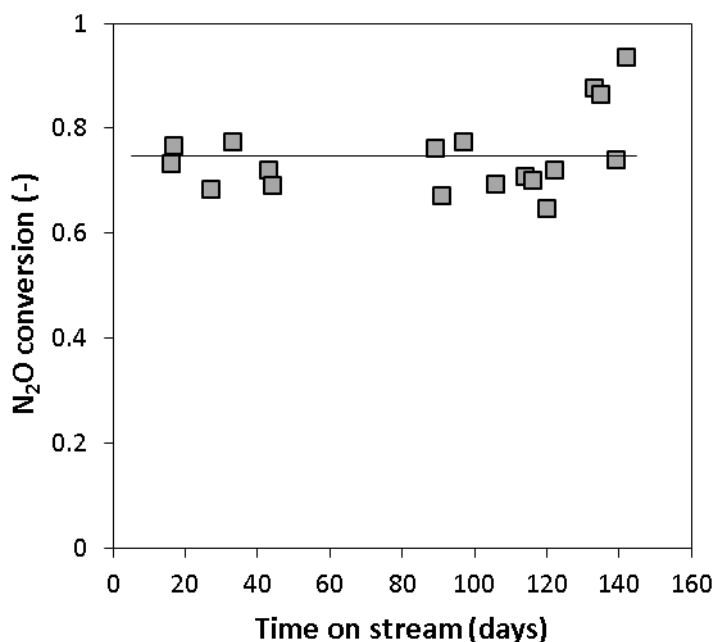


Figure 3: Time on stream – pilot plant test. Conditions: 555 ± 100 ppm N₂O, 12 ± 12 ppm NO, 50 ± 50 ppm NO₂, 12 ± 5 ppm NH₃, WHSV = 8.1 h⁻¹, 449 ± 3 °C, $\dot{m} = 600 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, p = 0.6 MPa

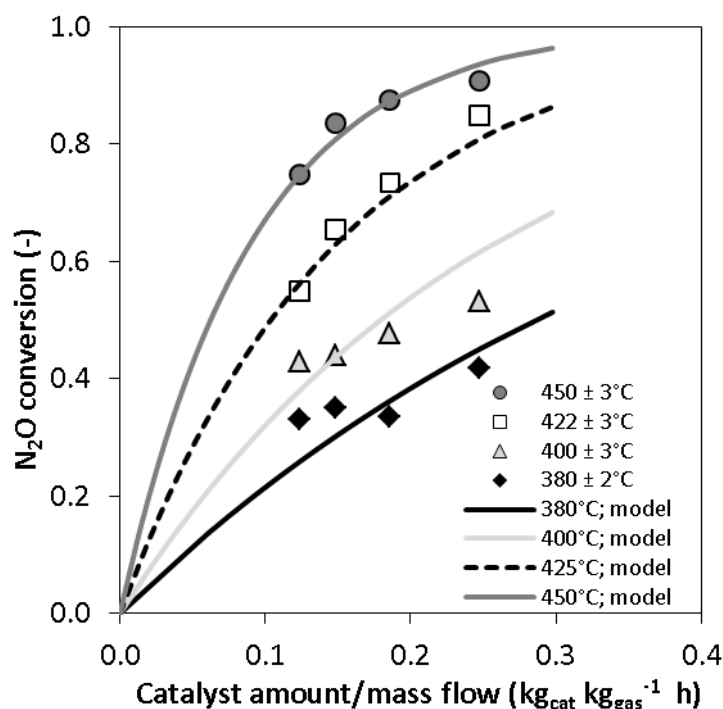


Figure 4: Dependence of N₂O conversion on space time (points - experimental data, line-model) on Cs-doped Co-Mn-Al mixed oxide catalyst. Conditions: 515 ± 256 ppm N₂O, 12 ± 12 ppm NO, 57 ± 57 ppm NO₂, 11 ± 11 ppm NH₃, WHSV = 8.1 kg_{gas} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹, p = 0.6 MPa

Model N₂O conversion dependence on the space time 1/WHSV shown in Figure 4 can be used for direct transfer of data from the pilot plant to the full plant. Based on knowledge of the flow and temperature of the waste gas mixtures from the production of nitric acid from the amount of catalyst required for desired N₂O conversion can be determined. For example, for the production KD7 in BC-MCHZ Ostrava it is necessary to clean the exhaust gas (flow rate of 30 000 m³ h⁻¹ at 0°C and 101 328 Pa), assuming a temperature of 450 °C and 90 % N₂O conversion catalyst of about 7.9 tons, corresponding to a bed volume of 5.3 m³.

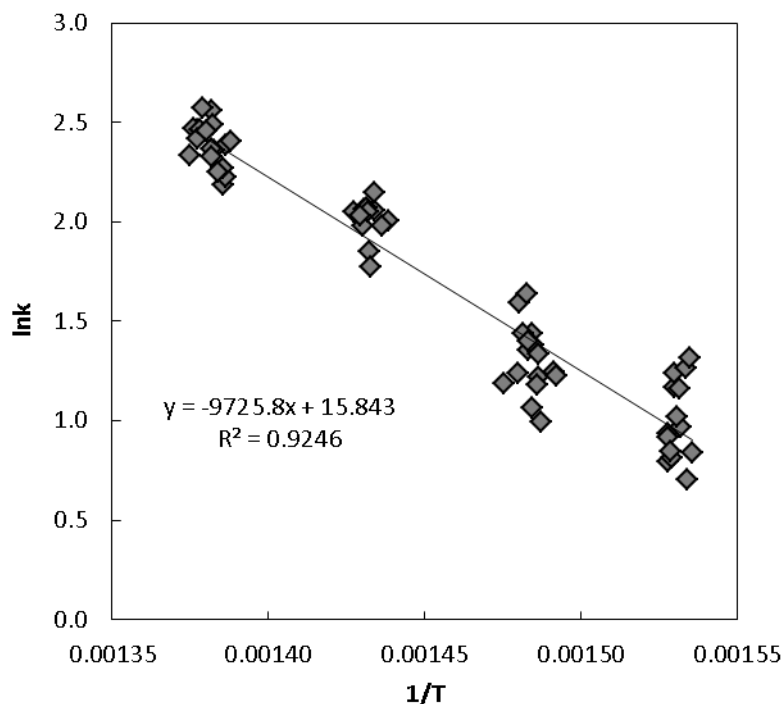


Figure 5: Arrhenius plot – N₂O decomposition on Cs-doped Co-Mn-Al mixed oxide catalyst in the pilot plant test (300 – 770 ppm N₂O, 0 – 120 ppm NO_x, 0 – 20 NH₃, p = 0.6 MPa)

Conclusions

The multicomponent Cs-doped Co-Mn-Al mixed oxide catalyst for low-temperature N₂O decomposition was successfully tested in pilot plant scale conditions. The pilot plant catalytic measurement of N₂O decomposition was performed in a fixed bed reactor connected at the bypassed tail gas from the nitric acid production plant downstream the SCR NO_x/NH₃ catalyst. High performance in the N₂O removal was reached. The changes in catalyst reducibility, caused by the time-on-stream operation of the catalyst for 142 days in the pilot reactor, did not negatively affect the catalytic performance. The presented data can be used to assess the necessary amount of a real catalyst for N₂O emission lowering in different plants operating at specific conditions.

List of symbols

d_p	Catalyst particle diameter	(m)
E_a	Activation energy	(J mol ⁻¹)
k	Kinetic constant	(kg kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)
k_o	Pre-exponential factor	(kg kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)
L_{bed}	Height of catalyst bed	(m)
L_p	Catalyst particle height	(m)
m	Mass of catalyst	(kg)
\dot{m}	Weight gas flow	(kg h ⁻¹)
p	Pressure	(Pa)
R	Molar gas constant	(J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)
T	Thermodynamic temperature	(K)
WHSV	Weight hourly space velocity	(kg _{gas} kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)
X_A	Conversion of component A	(-)

Acknowledgement

This work was financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic in the “National Feasibility Program I”, project LO1208 “TEWEP”.

References

1. Lee S.-J., Ryu I.-S., Kim B.-M., Moon S.-H., Int. J. Greenh. Gas Con., 5 (2011) 167 – 176.
2. Manh Hoang and Anita J. Hill (2012). Industrial Emission Treatment Technologies, Municipal and Industrial Waste Disposal, Dr. Xiao-Ying Yu (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/29773. Available from: <https://www.intechopen.com/books/municipal-and-industrial-waste-disposal/industrial-emission-treatment-technologies>
3. Kannan S., Swamy C.S., Catal. Today, 53 (1999) 725 – 737.
4. Pérez-Ramírez J., Kapteijn F., Moulijn J., Catal. Lett., 60 (1999) 133 – 138.
5. Alini S., Basile F., Bologna A., Montanari T., Vaccari A., in: Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier2000, pp. 131 – 139.
6. Chang K.S., Song H., Park Y.-S., Woo J.-W., Appl. Catal. A, 273 (2004) 223 – 231.
7. Pérez-Ramírez J., Overeijnder J., Kapteijn F., Moulijn J.A., Appl. Catal. B, 23 (1999) 59 – 72.
8. Pérez-Ramírez J., Mul G., Xu X., Kapteijn F., Moulijn J.A., in: Stud. Surf. Sci. Catal., Elsevier2000, pp. 1445 – 1450.
9. Obalová L., Pacultová K., Balabánová J., Jiráťová K., Bastl Z., Valášková M., Lacný Z., Kovanda F., Catal. Today, 119 (2007) 233 – 238.
10. Cheng H., Huang Y., Wang A., Li L., Wang X., Zhang T., Appl. Catal. B, 89 (2009) 391 – 397.
11. Li Q., Meng M., Tsubaki N., Li X., Li Z., Xie Y., Hu T., Zhang J., Appl. Catal. B, 91 (2009) 406 – 415.
12. Obalová L., Karásková K., Jiráťová K., Kovanda F., Appl. Catal. B, 90 (2009) 132 – 140.
13. Zasada F., Stelmachowski P., Maniak G., Paul J.-F., Kotarba A., Sojka Z., Catal. Lett., 127 (2009) 126 – 131.
14. Chromčáková Ž., Obalová L., Kustrowski P., Drozdek M., Karásková K., Jiráťová K., Kovanda F., Res. Chem. Intermed., 41 (2015) 9319 – 9332.
15. Pacultová K., Karásková K., Kovanda F., Jiráťová K., Šrámek J., Kustrowski P., Kotarba A., Chromčáková Ž., Kočí K., Obalová L., Ind.Eng. Chem. Res. 55 (2016) 7076 – 7084.
16. Fogler H.S., Elements of Chemical Reaction Engineering, 3rd edition, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1999.
17. Pachulski A., Schödel R., Claus P., Appl. Catal. A, 445–446 (2012) 107 – 120.
18. Karásková K., Obalová L., Jiráťová K., Kovanda F., Chem. Eng. J., 160 (2010) 480 – 487.

DeN₂O katalyzátor na bázi kobaltu promotovaný cesiem – výsledky poloprovozních měření

Kateřina PACULTOVÁ, Žaneta CHROMČÁKOVÁ, Lucie OBALOVÁ

VŠB-Technická univerzita Ostrava, Institut environmentálních technologií, 17.listopadu 15, 708 33 Ostrava, e-mail: katerina.pacultova@vsb.cz

Souhrn

Směsný oxid Co-Mn-Al s obsahem Cs promotoru, jako katalyzátor pro rozklad N₂O, byl připraven kalcinací Co-Mn-Al hydrotalcitu, následnou impregnací Cs₂CO₃ a tvarováním do tablet 5x5 mm. Tablety byly testovány na rozklad N₂O v poloprovozním reaktoru připojeném na plyn odvětvený z výroby HNO₃ umístěném za katalyzátorem SCR NO_x/NH₃. Pozornost byla věnována studiu kinetiky, dlouhodobé stability a porovnání fyzikálně-chemických vlastností čerstvého a použitého katalyzátoru. Největší změny byly zaznamenány v redukovatelnosti katalyzátoru, což ovšem neovlivnilo dosaženou aktivitu po dobu 142 dnů v pilotním reaktoru. Průměrná dosažená konverze N₂O byla 75 ± 7% při teplotě 450 °C a WHSV = 8,1 kg_{gas} kg_{kat}⁻³ h⁻¹. Prezentovaná data mohou být použita pro výpočet potřebného množství katalyzátoru pro konkrétní provoz.

Klíčová slova: Oxid dusný, katalytický rozklad, směsné oxidy, cesium, promotor, stabilita, poloprovoz

Optimization of pressurized water and pressurized/supercritical methanol processing of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide designed for mitigation of model dye Acid orange 7-polluted water

Ivana TROPPOVÁ, Jaroslav LANG and Lenka MATĚJOVÁ

Institute of Environmental Technology, VŠB-Technical University of Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33, Ostrava-Poruba, e-mail: ivana.troppova@vsb.cz

Summary

This contribution deals with preparation of titanium- and zirconium-based mixed oxide with the molar ratio of Ti:Zr = 9:1 (i.e. $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide) by using pressurized water and pressurized/supercritical methanol, its physico-chemical characterization and investigation of its photocatalytic activity in model azo-dye Acid orange 7 photocatalytic discoloration. The preparation of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide via using pressurized/supercritical fluids was optimized in such way to prepare the most photoactive material. The gel precursor of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide, undergoing the processing by pressurized/supercritical fluids, was prepared by using sol-gel method controlled within the reverse micelles environment of nonionic surfactant Triton X-114 in cyclohexane. The gel precursor was subsequently processed by pressurized water and pressurized or supercritical methanol, depending on used processing conditions. The effect of parameters of the processing (i.e. volume of water used for crystallization, temperature and pressure) on the purity, textural, structural and microstructural properties of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide was investigated. The physico-chemical properties of prepared $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxides were determined by using organic elementary analysis, nitrogen physisorption and Raman spectroscopy. The mixed oxide photocatalytic activity was studied in photocatalytic discoloration of Acid orange 7 in a laboratory scale in batch regime under 365 nm UV light. It was found the temperature is the key processing parameter, influencing crucially material properties and, thus, photoactivity. Negligible effects of used water amount for crystallization and pressure were, surprisingly, revealed. While at higher processing temperatures (150 – 250 °C) TiO_2 anatase of larger anatase crystallite-size appeared, at 100 °C TiO_2 anatase-brookite mixture crystallized. The increase in processing temperature led also to higher purity of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide. The optimal processing parameters leading to the most photoactive $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide in AO7 discoloration were found to be: 2 L of water used, 100 °C and 20 MPa.

Keywords: titania, zirconia, mixed oxide, sol-gel, pressurized water, subcritical water, supercritical methanol, microstructure, photocatalytic discoloration of Acid orange 7

Introduction

Textile industry utilizes azo-dyes as textile colorants. The azo-dyes provide wide range of colors, high intensity of colors, good color fastness and can be applied at temperatures around 60 °C. The danger of azo-dyes consists in production of carcinogenic aromatic amines during their decomposition. The azo-dyes are released to the environment in the waste water from the textile factories. Photocatalysts can contribute to ways how to reduce the concentration of azo-dyes in waste waters.

In last three decades titanium dioxide (TiO_2) has been a promising photocatalytic material due to its high stability, non-toxicity, low cost and high performance in the mineralization of organic pollutants in air and water. Many authors have reported that the photocatalytic activity of this semiconductor is highly dependent on physical properties such as a specific surface area, particle size and shape, crystal structure and the density of hydroxyl groups¹⁻⁴. It is therefore very important to prepare TiO_2 with an optimal (micro)structure and morphology.

The structural, microstructural, textural and related electronic parameters of TiO_2 photocatalyst can be affected by dopation with d-elements. The introduction of small amount of d-element into the crystal lattice of TiO_2 distorts the spatial arrangement, increases the number of intrinsic charge carriers, creates defects and reflects in electronic structure, e.g. position of valence and conduction band and band gap. The position of the bands and the band gap is responsible for the oxidation/reduction strength of generated reactive oxygen species and determines what light wavelengths are absorbed. The zirconium doping affects surface acidity^{5, 6}, thermal stability⁷ and suppresses significantly the recombination of photo-generated charges⁸, all these features play role in photocatalyst performance^{9, 10}.

The synthesis method and post-treatment are crucial for the material properties in the same way as the chemical composition. The Zr doped TiO_2 has been synthesized by various methods. More commonly used methods of preparation are sol-gel and hydrothermal methods such as the sol-gel synthesis of $Zr_xTi_{1-x}O_n$ by Kim et al.¹¹, multistep sol-gel method by Gao et al.⁹, hydrothermal synthesis by Feng et al.¹² and homogenous hydrolysis by Lukáč et al.¹⁰. The less common are methods like microemulsion synthesis by Fresno et al. [8] or ball milling method by Tokmakci et al.¹³.

The post-treatment serves two simultaneous purposes: (i.) to remove organic compounds left from the synthesis and (ii.) to crystallize amorphous TiO_2 into its crystal form. Up to now the calcination has been favorite and the most widely used method¹³⁻¹⁵, but during calcination the unwanted sintering occurs and, thus, prepared TiO_2 does not show such good textural and (micro)structural properties as by using pressurized and supercritical fluids. Processing by pressurized water and pressurized/supercritical methanol presents a promising and challenging alternative concerning the influencing the structure and microstructure of metal oxides¹⁶. The advantages of this method are good diffusion of pressurized/supercritical solvents, its density (better than for gas) and no or minimum sintering of product particles. The utilization of pressurized and supercritical fluids is common in analytical chemistry (e.g. for extraction of organic compounds from plants for medicinal purposes), but they can be also used for crystallization of inorganic compounds/oxides. The pressurized water and pressurized/supercritical methanol processing allows better control over the crystallization since the controlled parameters are temperature, pressure, type and volume of solvent and flow.

In order to prepare photoactive $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide for the discoloration of model azo-dye Acid orange 7 polluted water the processing by pressurized water and pressurized/supercritical methanol was optimized in this study, since this processing crucially affects the textural and (micro)structural properties of synthesized $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide, which are reflected to optical and electronic properties as well, influencing the final material photocatalytic activity.

Experimental part

Preparation of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide

Following chemicals were used for sol-gel preparation of titanium-zirconium-based gel precursor: titanium (IV) isopropoxide ($Ti(OCH_2(CH_3)_2)_4$, purity > 97%, Aldrich), 70 wt. % of zirconium (IV) propoxide solution in propan-1-ol ($Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$, Aldrich), cyclohexane (Aldrich), Triton X-114 ((1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl - polyethylene glycol, Aldrich) and distilled water.

The $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide was prepared via sol-gel method controlled within reverse micelles of nonionic surfactant Triton X-114 in cyclohexane, keeping the molar ratio of Zr : Ti = 1 : 9. Titanium (IV) isopropoxide and 70 wt.% zirconium(IV) propoxide solution in 1-propanol were used as precursors of Ti and Zr, respectively. The preparation of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide was as follows. In the first step of preparation 92.25 mL of cyclohexane, 39.2 mL of Triton X-114 and 1.395 mL of distilled water were mixed in mentioned order and this solution was stirred intensively for 15 minutes for homogenization. Simultaneously, solution from both metal precursors was prepared by mixing of 20.7 mL of titanium (IV) isopropoxide and 3.21 mL of 70 wt. % zirconium (IV) propoxide solution in propan-1-ol. In the second step of preparation the metal precursor solution was added to the solution composed of cyclohexane, Triton X-114 and distilled water. Such prepared micellar sol was stirred for another 20 minutes.

Afterwards the transparent homogeneous sol was poured in a thin layer (~ 5 mm) into the Petri dish and left for gelation on air for at least 48 h. Generally, the molar ratio of cyclohexane : Triton X-114 : H_2O : $Ti(OCH_2(CH_3)_2)_4$ + $Zr(OCH_2CH_2CH_3)_4$ was 11 : 1 : 1 : 1. For high-pressure processing/crystallization the prepared rigid gel was cut to small pieces (size of 3 x 3 mm) in order to ensure better diffusivity and contact of pressurized hot water with treated gel. The general scheme of preparation of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide is shown in Figure 1.

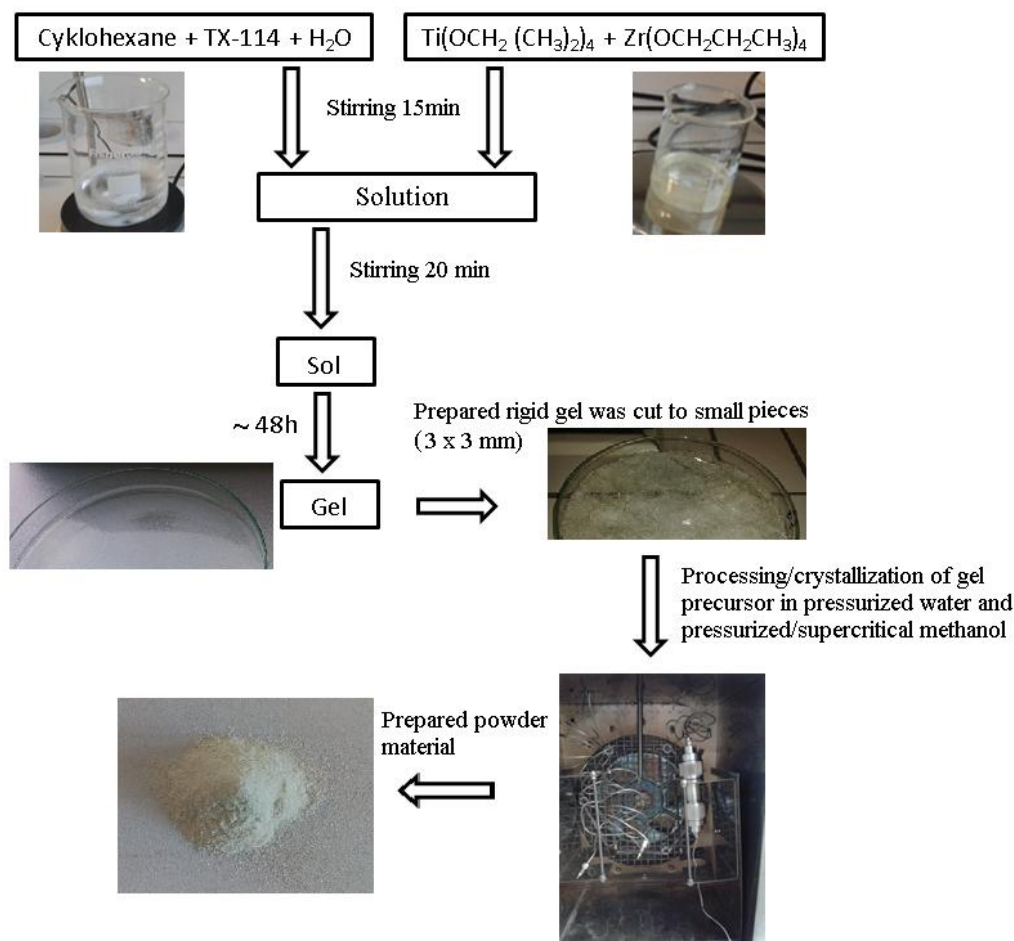


Figure 1: Scheme of preparation of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide.

Processing/crystallization of gel precursor in pressurized water and pressurized/supercritical methanol was carried out in a laboratory-made unit equipped by a chromatographic oven operating in the temperature range of 25 – 400 °C (Labio Inc.), HPLC BETA10 Plus gradient pump (Ecom, s.r.o., Czech Republic), capillary cooling and a restrictor operating at ambient temperature. A scheme of the experimental set-up is shown in Figure 2.

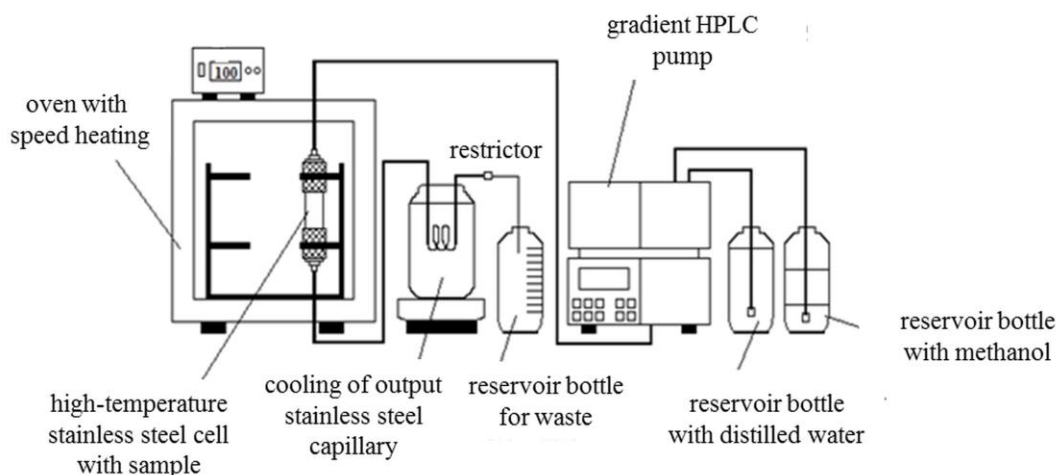


Figure 2: Scheme of the experimental set-up for high-pressure processing by using pressurized water and pressurized/supercritical methanol

The high-temperature 10 mL stainless steel cell was filled with the gel (6 - 7 g). The cell was hermetically sealed and vertically placed into the oven in a way the small glass balls were at the bottom (exit) of the cell. The cell was connected to the stainless steel capillaries. Input stainless steel capillary, ensuring the entrance of pressurized liquid to the cell, was attached to the top of the cell. Output stainless steel capillary, ensuring the drainage of water or methanol with dissolved organic precursors, was outlet at the bottom. The output capillary was submerged into the water bath to ensure cooling down the hot pressurized liquid along with waste organic substances coming from the cell. The cell with gel was rapidly heated in an oven up to the required temperature. A set of peek capillaries was attached to the output steel capillary creating required pressure inside the cell. The pressure inside the cell was regulated by changing the flow rate of the pumped liquid (water or methanol) in the range of 3.5 - 4.5 ml.min⁻¹. The gel precursor was processed during the experiment by water and subsequently methanol at temperatures from 25 °C to 250 °C and pressures from 10 to 30 MPa. The volume of used distilled water (conductivity 0.12 μS.cm⁻¹) was from 1 L to 2 L and of methanol (for HPLC) 0.25 L.

After the high-pressure processing prepared powder material was sieved to a particle-size fraction < 0.160 mm Preparation of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide was carried out at the Laboratory of preparation of nanostructured materials at the Institute of Environmental Technology, VŠB-Technical University of Ostrava.

Characterization

Organic elementary analysis (OEA), nitrogen physisorption at 77 K and Raman spectroscopy were carried out to determine the purity, textural properties and porous structure morphology and structural and microstructural properties of prepared $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxides.

The purity (elemental C in wt.%) of the mixed oxides was determined using a Vario EL III apparatus from Elementar. Approximately 5 mg solid material was burned in oxygen atmosphere at temperature up to 1 200 °C. Gaseous products (N₂, CO₂, H₂O, SO₂) were purified, separated into individual components and analyzed using a thermal conductivity detector (TCD). Analyses were duplicated. The detection limit of the apparatus was 0.1 abs. %.

Nitrogen physisorption at 77 K was performed on a 3Flex automated volumetric apparatus (Micromeritics, USA) after degassing of materials at 25 °C for more than 24 h under vacuum below 1 Torr. Degassing at low temperature was applied to remove physisorbed water, but having no influence on the porous morphology of the developed materials. The specific surface area, S_{BET}, was calculated according to the classical Brunauer-Emmett-Teller (BET) theory for the p/p₀ range of 0.05 – 0.30¹⁷. As

the specific surface area, S_{BET} , is not a proper parameter in the case of mesoporous solids containing micropores¹⁸, the mesopore surface area, S_{meso} , and the micropore volume, V_{micro} , were also evaluated based on the t-plot method¹⁹. The net pore volume, V_{net} , was determined from the nitrogen adsorption isotherm at maximum p/p_0 (~ 0.99). The pore-size distribution was evaluated from the adsorption branch of the nitrogen adsorption-desorption isotherm by the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method²⁰ using the de Boer standard isotherm and assuming cylindrical pore geometry.

Raman spectra were collected on a Smart System XploRATM (Horiba Jobin Yvon, France) using 532 nm laser source. An Olympus microscope BX 41/51 with an objective magnification of 50 was used to focus the laser beam on the sample placed on an X-Y motorized sample stage. Filter was used to reduce the laser beam to 1% of initial intensity and grating 1200 gr./mm was used. The band widths at half maximum (FWHMs) were determined by spectral deconvolution after normalizing the spectral band. The present FWHMs were evaluated from the set of ten Raman spectra acquired from ten different places within each sample.

Photocatalytic activity tests

Photocatalytic tests were used as an indicator of change and improvement/deterioration of synthesized mixed oxide (micro)structure. Photocatalytic activity of prepared $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxides was investigated in the photocatalytic discoloration of model azo-dye Acid Orange 7 (AO7) (oxidation in a liquid phase). Photocatalytic activity experiments were done in beakers with suspensions of 150 ml of azo-dye ($4.5 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹) and 0.05 g of prepared $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxides (particle-size fraction < 0.16 mm). Firstly, the initial sorption of azo-dye was performed, the suspensions were stirred using electromagnetic stirrer (~ 400 rpm) for 30 min in the dark to prevent photo-discoloration. After initial sorption the photo-discoloration was started by switching ON the UV lamp (36 W, $\lambda_{max} = 365$ nm). The concentration of the dye in taken liquid aliquots was measured after sorption in dark and every 30 min after, for period of 2 h. 5 mL of suspension was always taken from the beaker using syringe and filtered through syringe filter (pore size 45 μ m) into quartz cuvette. The concentration of the azo-dye solution in the cuvette was measured using the UV-vis Specord 250 plus spectrometer. Before the measurements the UV-vis spectrometer was calibrated using the set of AO7 solutions of different defined concentrations (0, 2, 3, 4, 5 and $6 \cdot 10^{-5}$ mol.l⁻¹), using the WinASPECT PLUS software (version 4.1.0.0). The measured absorbances were converted to concentrations using calibration curve. Conversion of AO7 was calculated from the concentrations using equation (1), where X_{AO7} is a conversion of AO7 (%), $c_{0(AO7)}$ is an initial concentration of AO7 (mol.l⁻¹) and $c_{(AO7)}$ is an actual concentration of AO7 (mol.l⁻¹) in time t .

$$X_{AO7} = \frac{c_{q(AO7)} - c_{(AO7)}}{c_{q(AO7)}} \cdot 100 \quad (1)$$

The kinetics of the AO7 photocatalytic discoloration was of pseudo-first order described by equation (2), where $X_{(AO7)}$ is a conversion of AO7 (%), k is a rate constant (min⁻¹), t is a time (min).

$$\ln\left(\frac{1}{1 - X_{(AO7)}}\right) = k \cdot t \quad (2)$$

Results and discussion

In the previous studies^{21, 22} it was found that the unconventional processing by pressurized water and pressurized/supercritical methanol in a flow regime results in nanocrystalline metal oxides or mixed metal oxides with improved textural properties (*i.e.* high surface area) and different structural and microstructural properties (*i.e.* phase composition, crystallite-size and crystallite-size distribution) than prepared by conventional calcination. That led to material higher photocatalytic activity in the CO₂ photocatalytic reduction and the N₂O photocatalytic decomposition⁷. During high-pressure processing,

utilizing pressurized water and pressurized /supercritical methanol, the crystallization and the purification of metal oxide/mixed metal oxide simultaneously occurred. Pressurized water caused crystallization of metal oxide/mixed metal oxide and pressurized/supercritical methanol purified the synthesized metal oxide/mixed metal oxide without the effect on crystallinity^{16, 21}. Due to various temperature and pressure applied for the processing the polarity (*i.e.* the dissolving power) of both solvents as well as their diffusivity can be influenced which may result in oxide materials of different crystallinity and purity. Also the amount/volume of used solvents, affecting the length of processing itself, affects crystallization and final purity of oxide material. Thus, in our study the used amount of water for crystallization, temperature and pressure were optimized for preparation of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide.

Effect of water amount

For processing of gel precursor 1, 1.5 and 2 L of water at constant temperature and pressure (250 °C, 10 MPa) was applied. Practically it means the length of processing using 2L of water, thus crystallization time, was twice longer for 2L than using 1 L of water. Moreover, at 250 °C and 10 MPa methanol was in supercritical state in all the experiments, since critical methanol temperature and pressure are 240 °C and 7.85 MPa. Despite this longer crystallization under pressurized water no effect on porous structure properties as well as purity of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide can be seen from Figure 3a and b and Table 1. All synthesized $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxides showed similar mesoporous structure with negligible amount of micropores, showing comparable specific surface areas in the range of 141-146 m²/g (Table 1), similar mesopore-size distributions and comparable purity. From Figure 4a showing Raman spectra the identical anatase crystal structure is also obvious. From no changes of FWHMs of anatase vibrations at 159 cm⁻¹ and 650 cm⁻¹ using various amounts of water for processing (Figure 4b) similar anatase crystallite-size can be proved. In our previous study it was reported that from Raman FWHMs of these main anatase vibrations the trend in the change of size of anatase crystallites can be estimated, since these FWHMs were correlated with determined XRD crystallite-size¹⁶. Concerning the photocatalytic activity of prepared $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxides (Figure 5), it was comparable in the range of 32 - 38 % AO7 conversion. Thus, surprisingly, it can be said there is no significant effect of used amount of water on crystallization, microstructure and photoactivity of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide. For further optimization of processing 2L of water was selected as an optimal amount.

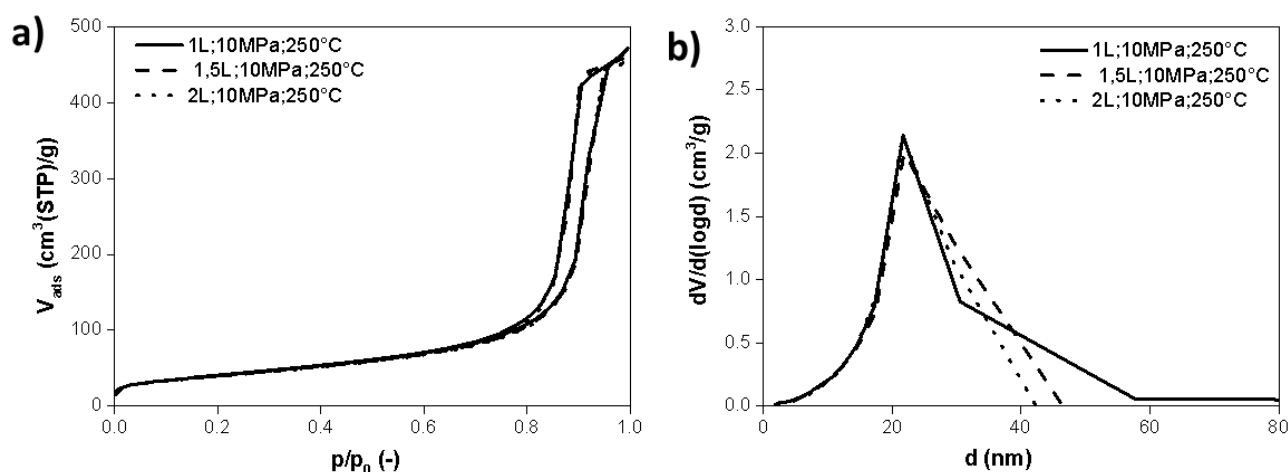


Figure 3: Effect of used water amount for high-pressure crystallization on porous structure morphology of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide; a) measured nitrogen adsorption-desorption isotherms, b) pore-size distributions

Table 1: Purity and textural properties of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide prepared at various experimental conditions

Experimental conditions of processing	Organic elementary analysis	Nitrogen physisorption	
	C content (wt. %)	S_{BET} (m^2/g)	V_{net} (mm^3_{liq}/g)
1 L; 10 MPa; 250°C	0.3	146	730
1.5 L; 10 MPa; 250°C	0.3	144	713
2 L; 10 MPa; 250°C	0.2	141	705
2 L; 10 MPa; 25°C	7.6	256	128
2 L; 10 MPa; 100°C	2.6	194	243
2 L; 10 MPa; 150°C	1.1	158	511
2 L; 10 MPa; 200°C	0.3	158	666
2 L; 20 MPa; 100°C	0.9	210	311
2 L; 30 MPa; 100°C	2.2	209	232

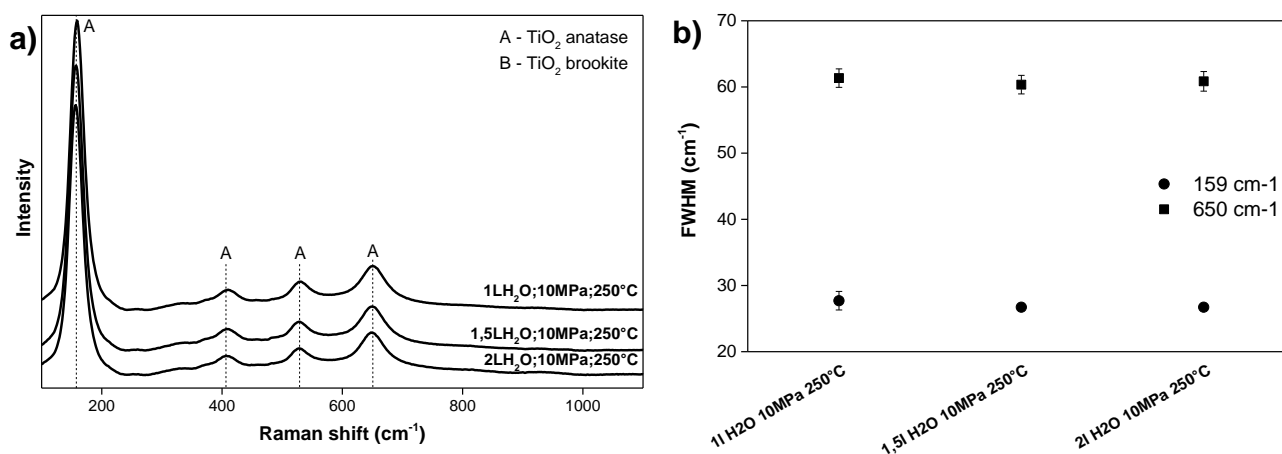


Figure 4: Effect of used water amount for high-pressure crystallization on (micro)structural properties of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide; a) Raman spectra indicating crystal structure of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide, b) correlation of Raman FWHMs of anatase vibrations at 159 cm^{-1} and 650 cm^{-1} with used amount of water

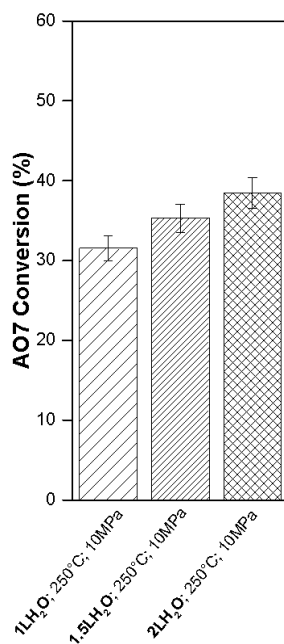


Figure 5: Photocatalytic activity of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide prepared at different used amount of water

Effect of processing temperature

For investigation of the effect of processing temperature the pressure and used amount of water for crystallization was kept at 10 MPa and 2 L for all experiments. The processing temperature was examined in the range of 25 – 250°C. Concerning the purity of prepared $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide it can be seen from Table 1 that with increasing temperature the purity of prepared mixed oxide was improved significantly, the content of elementary carbon in $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide decreased from 7.6 to 0.2 wt.%. The improvement of purity of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ metal oxide was accompanied with the decrease of its surface area from 256 to 141 m²/g and the increase of its net pore volume from 128 to 705 mm³_{liq}/g (Table 1, Figure 6a and b).

These changes in textural properties can be explained by enhanced crystallization of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide in a consequence of more efficient dissolution of gel precursor at increased processing temperature. In fact, at increased processing temperature the used surfactant Triton X-114, which is a part of the gel precursor, is dissolved more effectively in pressurized water and pressurized hot or supercritical methanol and this enhances the crystallization of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide and the revelation of mesopores among crystallites (Figure 6b). Pores are not plugged by the remaining organic residue.

From Figure 7a is evident while at 25 °C and 10 MPa the $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide did not crystallize, at processing temperatures > 100 °C at 10 MPa the crystallization of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide occurred and main anatase vibrations in Raman spectra are visible. Moreover, in $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide prepared at 100°C and 10 MP some brookite crystallized, but it disappeared with increasing processing temperature. Changing (decreasing) FWHMs of anatase vibrations at 159 and 650 cm⁻¹ in the range of from 30 to 28 cm⁻¹ and from 67 to 61 cm⁻¹, respectively, indicate the increase of anatase crystallite-size in a consequence of increasing processing temperature (Figure 7b). The increase of anatase crystallite-size nicely correlates to the decrease of surface area and formation of mesoporous structure of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide (Table 1, Figure 6a and b).

As it is evident from Figure 8 the amorphous $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide showed minimal photoactivity. Despite of significantly different purity and (micro)structure of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxides the comparable photoactivity (i.e. 49 – 52 % AO7 conversion) was reached for processing temperatures 100-200°C. Higher applied processing temperature (250 °C) led to decrease of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide photoactivity.

It can be concluded that processing temperature crucially affects purity as well as structure, microstructural and textural properties of prepared $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide. 100 °C was selected as an optimal processing temperature since it was the lowest processing temperature at reached maximum photoactivity of mixed oxide.

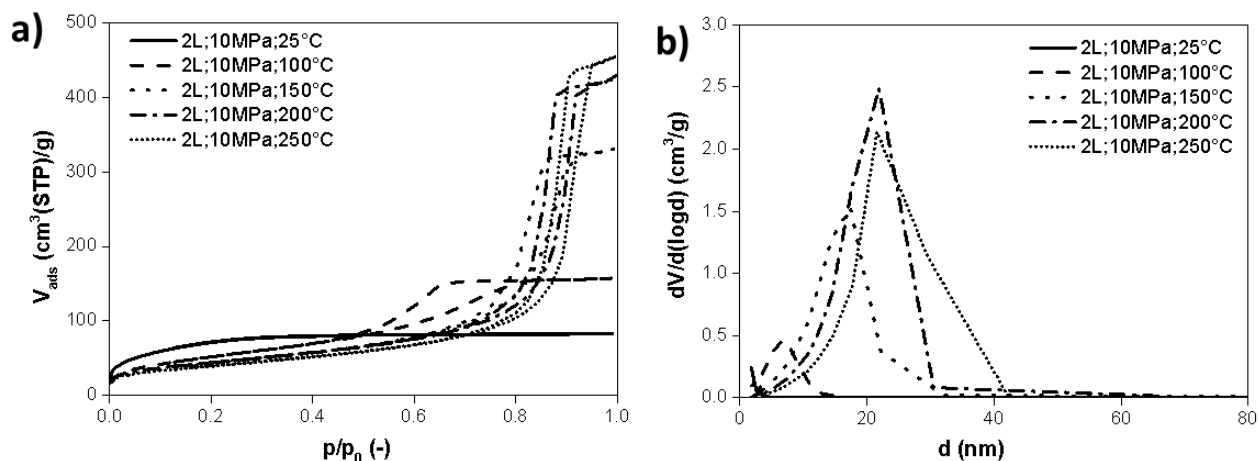


Figure 6: Effect of processing temperature on porous structure morphology of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide; a) measured nitrogen adsorption-desorption isotherms, b) pore-size distributions

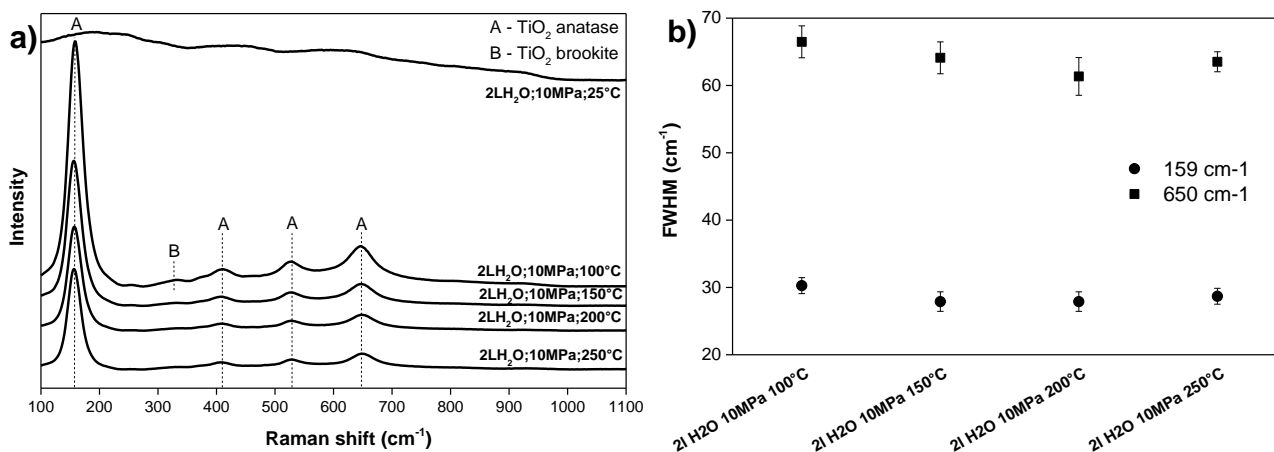


Figure 7: Effect of processing temperature on (micro)structural properties of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide; a) Raman spectra indicating crystal structure of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide, b) correlation of Raman FWHMs of anatase vibrations at 159 cm⁻¹ and 650 cm⁻¹ with applied temperature

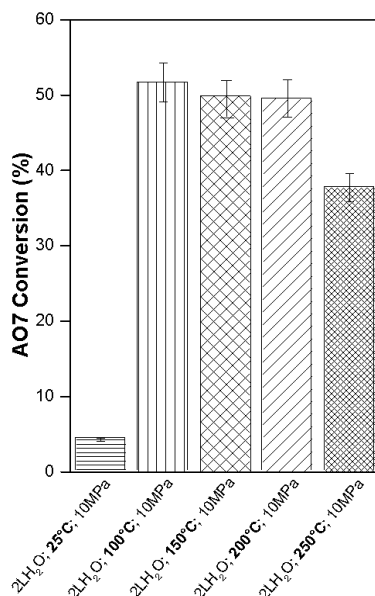


Figure 8: Photocatalytic activity of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide prepared at different processing temperatures

Effect of processing pressure

According to results in Table 1, Figure 9 and Figure 10 it is obvious that the effect of used different processing pressure on the crystallization of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide is not so significant as the effect of different processing temperature. Within the investigated pressure range of 10-30 MPa at 100°C the purity of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide changed in the range of 0.9-2.6 wt. % C, reaching the highest purity of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide at pressure 20 MPa (Table 1). Figure 10a and b reveal that different processing pressure did not cause any marked changes within crystal structure and microstructure. Major TiO_2 anatase with minor TiO_2 brookite phase crystallized (Figure 10a) in all experiments. Concerning the anatase crystallite-size (Figure 10b), according to the FWHMs of more sensitive anatase vibration at 650 cm^{-1} is obvious that at 10 MPa the prepared anatase crystallites are larger than those at 20 and 30 MPa which corresponds to lower surface area of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide prepared at 100°C and 10 MPa. The photoactivity of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide prepared at different processing pressures was comparable (Figure 11), reaching 52 – 55 % AO7 conversion.

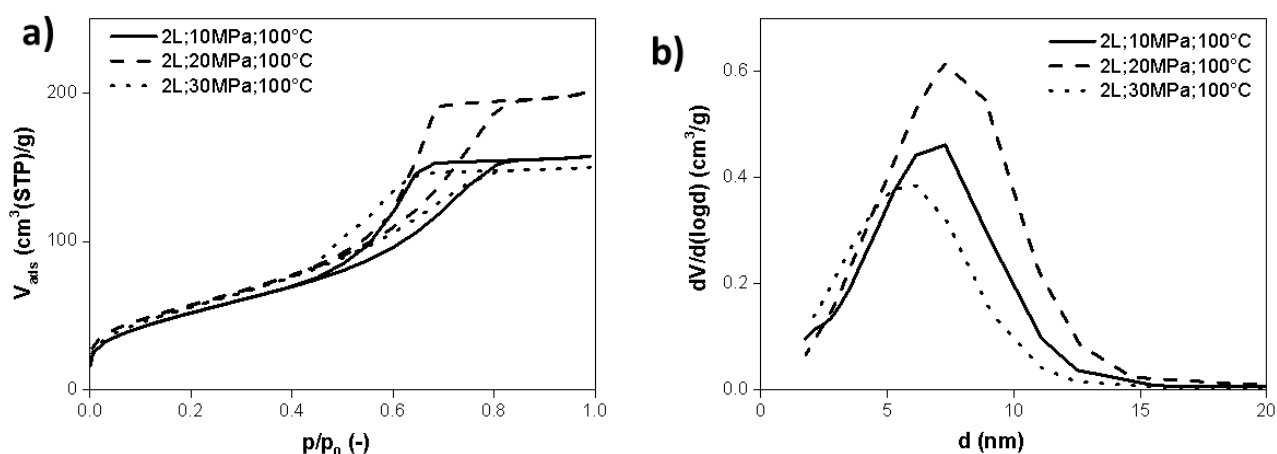


Figure 9: Effect of processing pressure on porous structure morphology of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide; a) measured nitrogen adsorption-desorption isotherms, b) pore-size distributions

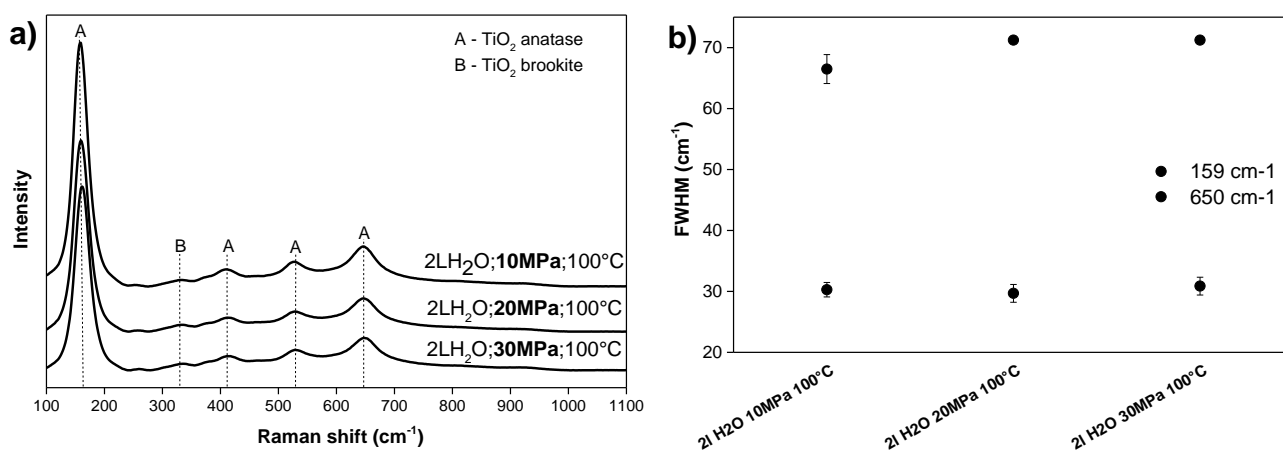


Figure 10: Effect of processing pressure on (micro)structural properties of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide; a) Raman spectra indicating crystal structure of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide, b) correlation of Raman FWHMs of anatase vibrations at 159 cm^{-1} and 650 cm^{-1} with applied pressure

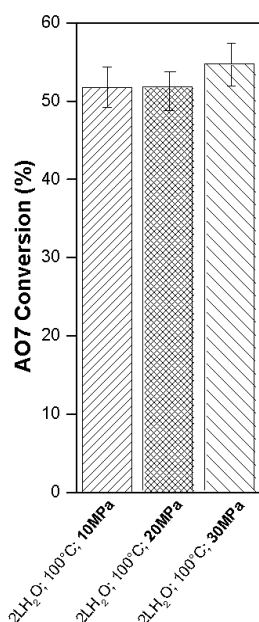


Figure 11: Photocatalytic activity of $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide prepared at different processing pressures

Conclusions

Processing by pressurized water and pressurized/supercritical methanol was applied and optimized for preparation of photoactive $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide. The effect of individual parameters of processing such as the amount of water used for crystallization, temperature and pressure on purity, (micro)structure and textural properties of prepared $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide was investigated. It was revealed that temperature is the key processing parameter, affecting crucially material properties, thus, photoactivity. Negligible effects of used water amount for crystallization and pressure were, surprisingly, revealed. While higher processing temperature ($\geq 150^\circ\text{C}$) resulted in crystallization of TiO_2 anatase of larger crystallite-size, at 100°C TiO_2 anatase-brookite mixture crystallized. The increase in processing temperature led to $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide of higher purity. The optimal processing parameters leading to the most photoactive $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ mixed oxide in AO7 discoloration were found to be: 2L of water used, 100°C and 20 MPa.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic in the "National Feasibility Program I", project LO1208 "TEWEP". Authors greatly thank Lucie Jarolímová, Bc. student from Faculty of Metallurgy and Materials Engineering at VŠB-Technical University of Ostrava, for preparation of the mixed oxides.

References

1. Ye L. Q., Liu J. Y., Tian L. H., Peng T. Y., Zan L.: *Appl. Catal., B.* 134, 60 (2013).
2. Koci K., Obalova L., Matejova L., Placha D., Lacny Z., Jirkovsky J., Solcova O.: *Appl. Catal., B.* 89, 494 (2009).
3. Fujishima A., Zhang X. T., Tryk D. A.: *Surf. Sci. Rep.* 63, 515 (2008).
4. Diebold U.: *Surf. Sci. Rep.* 48, 53 (2003).
5. Bogatu C., Perniu D., Sau C., Iorga O., Cosnita M., Duta A.: *Ceram Int*, in press (2017).
6. Muhammad I., Saira R., Shahzad N.: *Mater. Today: Proceedings* 2, 5455 (2015).
7. Koci K., Matejova L., Obalova L., Capek L., Wu J. C. S.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 76, 621 (2015).
8. Omri A., Benzina M., Bennour F.: *J. Ind. Eng. Chem.* 21, 356 (2015).
9. Gao B. F., Lim T. M., Subagio D. P., Lim T. T.: *Appl. Catal., A.* 375, 107 (2010).
10. Lukac J., Klementova M., Bezdicka P., Bakardjieva S., Subrt J., Szatmary L., Bastl Z., Jirkovsky J.: *Appl. Catal., B.* 74, 83 (2007).
11. Kim C. S., Shin J. W., An S. H., Jang H. D., Kim T. O.: *Chem. Eng. J.* 204, 40 (2012).
12. Feng H. J., Zhang M. H., Yu L. Y. E.: *Appl. Catal., A.* 413, 238 (2012).
13. Tokmakci T., Ozturk A., Park J.: *Ceram. Int.* 39, 5893 (2013).
14. Kambur A., Pozan G. S., Boz I.: *Appl. Catal., B* 115, 149 (2012).
15. Fresno F., Hernandez-Alonso M. D., Tudela D., Coronado J. M., Soria J.: *Appl. Catal., B.* 84, 598 (2008).
16. Matejova L., Matej Z., Fajgar R., Cajthaml T., Solcova O.: *Mater. Res. Bull.* 47, 3573 (2012).
17. Gregg S. J., Sing K. S. W.: *Adsorption, surface area, and porosity.* (1982).
18. Schneider P.: *Appl. Catal., A* 129, 157 (1995).
19. Deboer J. H., Lippens B. C., Linsen B. G., Broekhof Jc., Vandenne A., Osinga T. J.: *J. Colloid Interf. Sci.* 21, 405 (1966).
20. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P.: *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373 (1951).
21. Matejova L., Cajthaml T., Matej Z., Benada O., Kluson P., Solcova O.: *J. Supercrit. Fluids.* 52, 215 (2010).
22. Matejova L., Brunatova T., Danis S.: *Res. Chem. Intermed.* 41, 9243 (2015).

Optimalizace podmínek přípravy $Zr_{0.1}Ti_{0.9}O_n$ přetlakovou vodou a přetlakovým/superkritickým methanolem pro čištění vody znečištěné modelovým barvivem Acid oranž 7

Ivana TROPPOVÁ, Jaroslav LANG, Lenka MATĚJOVÁ

Institut environmentálních technologií, VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava-Poruba

Souhrn

Práce se zabývá přípravou směsného oxidu na bázi Ti a Zr s molárním poměrem Ti:Zr = 9:1 za použití přetlakové (podkritické) vody a přetlakového/superkritického methanolu, charakterizací jeho fyzikálně-chemických vlastností a stanovením jeho fotokatalytické aktivity ve fotokatalytickém odbarvení modelového azobarviva Acid oranže 7.

Příprava přetlakovými/superkritickými tekutinami byla optimalizována tak, aby byl získán fotokatalyticky neaktivnější směsný oxid. Gelový prekursor směsného oxidu, podléhající zpracování přetlakovými/superkritickými tekutinami, byl připraven procesem sol-gel řízeným v reverzně micelárním prostředí neionogenního tenzidu Tritonu X-114 v cyklohexanu. V závislosti na použitých procesních podmínkách byl rigidní gelový prekursor zpracován přetlakovou vodou a přetlakovým či superkritickým methanolem.

Byl zkoumán vliv procesních podmínek zpracování (tj. množství vody na krystalizaci, teploty a tlaku) na čistotu, texturní, strukturní a mikrostrukturní vlastnosti směsného oxidu. Fyzikálně-chemické vlastnosti připraveného směsného oxidu byly stanoveny prostřednictvím organické elementární analýzy, fyzisorpce dusíku a Ramanovy spektroskopie. Fotokatalytická aktivita směsného oxidu byla studována ve fotokatalytickém odbarvení modelového azobarviva Acid oranže 7 v laboratorním měřítku ve vsádkovém uspořádání za UV světla o vlnové délce 365 nm.

Bylo zjištěno, že teplota je klíčovým procesním parametrem ovlivňujícím významně materiálové vlastnosti, a tudíž i fotokatalytickou aktivitu směsného oxidu. Překvapivě byl potvrzen zanedbatelný vliv použitého množství vody a tlaku. Zatímco za vyšších teplot (150 – 250 °C) krystalizoval TiO_2 anatas o větší velikosti krystalitů, při 100 °C krystalizovala směs TiO_2 anatas-brookit. Zvýšení procesní teploty rovněž vedlo ke zlepšení čistoty směsného oxidu. Jako optimální podmínky zpracování vedoucí k směsnému oxidu o nejvyšší fotokatalytické aktivitě byly stanoveny následující: 2 l vody, 100 °C a 20 MPa.

Klíčová slova: oxid titaničitý, oxid zirkoničitý, směsný oxid, přetlaková voda, superkritický methanol, mikrostruktura, fotokatalytickém odbarvení azobarviva Acid oranže 7

Gasification of the Tar Deposits

Adrian PRYSZCZ, Barbora GRÝCOVA, Pavel LESTINSKY

Institute of Environmental Technology, VSB-TU Ostrava, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava, Czech Republic, e-mail: adrian.pryszcz@vsb.cz, barbora.grycova@vsb.cz, pavel.lestinsky@vsb.cz

Abstract

This article describes gasification of tar deposits. Tar can condense or polymerize into more complex structures (tar deposits), which can lead to clogging pipes or heat exchangers. As a feedstock tar deposits from tar storage tanks were chosen. After few years, because of condensation and polymerization reactions of tars, on the bottom of tar storage tanks a wide layer of tar deposits were created. Tar deposits are taken as a waste material and nowadays most of the tar deposits are incinerated, therefore it is necessary to search for new methods of tar deposits using. One of the possibilities could be gasification of tar deposits. As a gasifying medium were used steam and air to maximize the yields of hydrogen or syngas.

Keywords: *Air gasification, Steam gasification, Tar deposits.*

Introduction

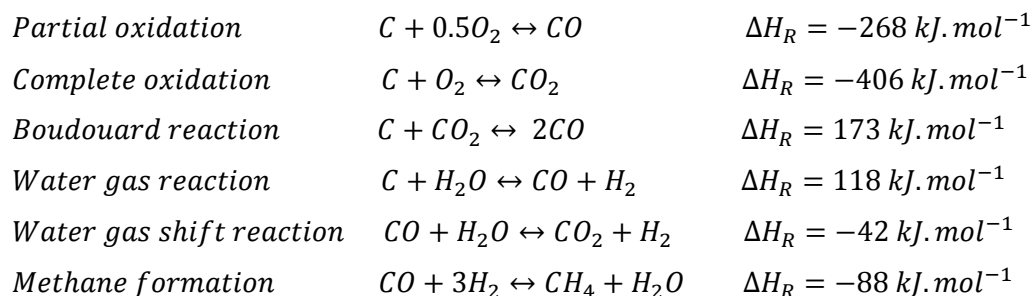
Tar properties vary according to the source of their origin. The major part of tars is formed from the thermal conversion of coal (coal tar), the second part of tars is formed during pyrolysis or gasification of biomass. During the last years, due to efforts to use renewable sources of energy instead of fossil fuel, new technologies for pyrolysis and gasification have been developed, especially for thermal processing of biomass¹. Tar is a complex mixture of hydrocarbons, with 1-5 ring aromatic compound, and hetero compounds containing oxygen, nitrogen and sulphur. Removal or conversion of tar is considered technologically very challenging problem. Tar can condense or polymerize into more complex structures, tar deposits, which can lead to clogging pipes or heat exchangers. Tar elimination from the gasification product is necessary before additional usage^{2,3}.

Tar deposits are an economical problem, as they induce frequent equipment shutdowns for maintenance and repair, sometimes even the need for duplicate equipment for gas cleaning, to avoid complete process shutdowns. Tar deposits are taken as a waste and nowadays most of the tar deposits are incinerated⁴. Tar deposits also can be used for preparation of sorbents⁵.

Hydrogen is forecast to become a major source of energy in the future. Molecular hydrogen is a clean burning fuel, can be stored as a liquid or gas, is distributed via pipelines, and has been described as a long term replacement for natural gas⁶. Almost half of the hydrogen produced worldwide is derived from natural gas, followed by petroleum and coal which are the source of 30 % and 18 %, respectively. By far the most important process for the industrial manufacture of hydrogen is steam reforming of light hydrocarbons, especially steam methane reforming. The amount produced annually by this method is about 40 % of total world production. The second important process for hydrogen production is based on partial oxidation of fossil raw materials. Unlike steam reforming, this process does not place any special demands on quality of the hydro-carbon feedstock^{7,8}.

Gasification is partial thermal oxidation, which results in a high proportion of gaseous products (water, carbon dioxide, carbon monoxide, hydrogen and gaseous hydrocarbons), small quantities of char, ash (solid product) and condensable compounds tars (polycyclic aromatic hydrocarbon, alkanes, alkenes, phenols and other heterocyclic compounds). Steam, air or oxygen is supplied to the reaction as an oxidising agent. The gas produced can be standardised in its quality and is easier and more versatile to use than the original biomass (e.g. it can be used to power gas engines and gas turbines or as a chemical feedstock for the production of liquid fuels). Gasification adds value to low- or negative-value feedstock by converting it into marketable fuels and products⁹.

Some of the basic reactions taking place in gasification process are shown below:



The quantity and quality of the reaction yields significantly affect the gasifying medium. The amount of H_2 and CO can be adjusted by converting CO with H_2O to CO_2 and additional H_2 via water gas shift reaction (WGS). For the methanation reaction catalyst as Ni is used^{10,11}.

Experimental part

Tar deposits are taken as a waste and nowadays most of the tar deposits are incinerated therefore it is necessary to search for new methods of their using. Main goal of this paper was to search a new way for processing of tar deposits via gasification process.

Tar deposits, formed by polymerization and condensation reactions from storage tank for tars were used for the experiment. First elemental, thermogravimetric and calorimetric analyses were performed (with the use of the units LECO CHNS 628, TGA 701 and AC 600) to determine basic properties of tar deposits (see Table 1).

Table 1: Proximate and ultimate analysis of tar deposits

C^r (wt. %)	H^r (wt. %)	N^r (wt. %)	S^r (wt. %)	O^r (wt. %)	W^r (wt. %)	V^r (wt. %)	FC^r (wt. %)	A^r (wt. %)	LHV^r (kJ.kg ⁻¹)
70.33	2.28	1.07	0.55	0.27	15.30	35.21	44.21	5.28	31027
C^d (wt. %)	H^d (wt. %)	N^d (wt. %)	S^d (wt. %)	O^d (wt. %)	V^d (wt. %)	FC^d (wt. %)	A^d (wt. %)	LHV^d (kJ.kg ⁻¹)	HHV (kJ.kg ⁻¹)
88.74	2.69	1.31	0.70	0.32	41.58	52.19	6.23	37600	31848

Index "d" refers to dry sample, index "r" refers to initial state of the sample. Oxygen was calculated.

Next step was in determination of inorganic matter, this was done by analyzing of ash composition from tar deposits (see Table 2) with X-ray fluorescence (ARL QUANT'X EDXRF Spectrometer - Thermo Scientific).

Table 2: X-ray fluorescence of ash from tar deposits

Si (wt. %)	Al (wt. %)	Fe (wt. %)	Ca (wt. %)	Zn (wt. %)	K (wt. %)	Ti (wt. %)	Mg (wt. %)	P (wt. %)
19.58	10.75	13.08	2.91	1.37	1.29	0.63	0.55	0.26

From the starting analyses can be seen that tar deposits are high carbon based material with around 88 wt. % of carbon in dry sample and with higher heating value around 31 MJ.kg⁻¹. Around 6 wt. % of ash was measured in dry sample. In the ash from tar deposits most abundant elements are Si, Al and Fe. Elements S, Ca, Zn and K are there in a negligible amount.

The gasification was carried out in a batch reactor. Laboratory apparatus assembled for the purpose of experiments is shown in Figure 1. Appropriate mass of sample was placed into the prepared retort. The retort was gas-tightly closed, inserted into the conventional electric furnace. Gasifying medium was injected to the bottom of the retort. The condensate was captured in a condensate flask. The reaction gas was cleaned through 3 washing bottles and the production of process gas was measured by gas volumetric flow meter. First two washing bottles were filled with acetone, the last one was filled with water. The gas samples were taken discontinuously into a gas sampling bags. The selected gaseous components were analysed by gas chromatography (methane, ethene, ethane, hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide).

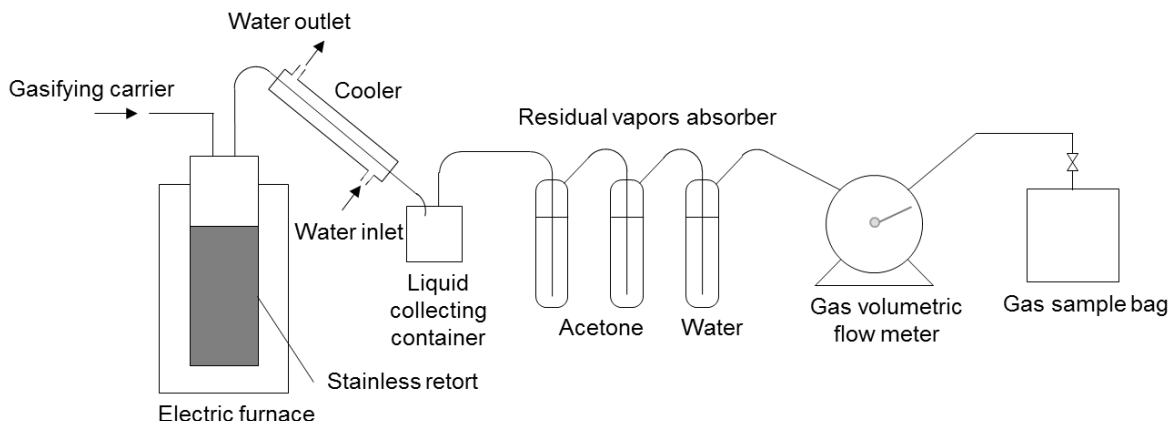


Figure 1: Laboratory apparatus

Results and discussion

After characterization of tar deposits two series of gasification were made. Air and steam were used as gasifying medium. Approx. 50 g of tar deposits were used for gasification. Gasification was made in a batch reactor to a final temperature of 950 °C at heating rate 20 °C.min⁻¹. The gasifying medium was applied in the temperature range from 500 to 950 °C. Amount of created gas was measured and 4 gas samples were taken for further analysis (600 – 700, 700 – 800, 800 – 900 and 900 – 950 °C).

Gasification with air

Equivalence ratio used for air gasification was 0.07 (1 L.min⁻¹ of air) and gas yield was 0.394 m³.kg⁻¹. Around 63.8 % of solid phase, 15.2 % of liquid phase and 21 % of gas were created during the air gasification, added air were counted out from gas balance. Four samples of gas were measured (see Table 4). Maximum amount of gas was created from 700 to 800 °C (see Figure 2).

Table 3: Gas content from air gasification of tar deposits

t (°C)	H ₂ (vol. %)	CO (vol. %)	CO ₂ (vol. %)	CH ₄ (vol. %)	C ₂ H ₄ (vol. %)	N ₂ (vol. %)
600 – 700	17.2	3.6	14.3	4	0.2	60.7
700 – 800	32.5	18.5	7.8	4.1	0.1	37
800 – 900	24.3	12.5	0.7	0.7	0.0	61.8
900 – 950	16.5	13.8	0.0	0.3	0.0	69.4

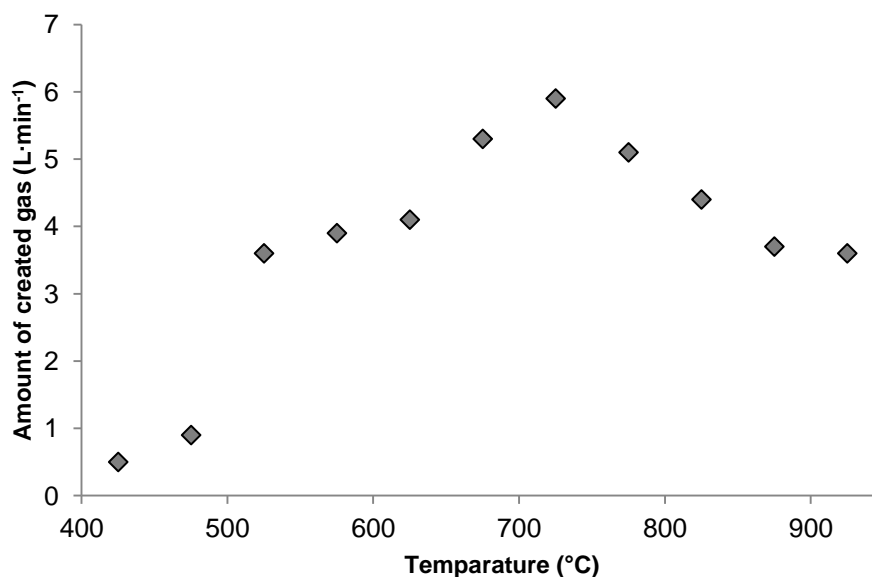


Figure 2: Amount of created gas from air gasification of tar deposits

Gasification with steam

Equivalence ratio used for steam gasification was 0.86 (2 mL·min⁻¹ of liquid water) and gas yield from steam gasification was 0.66 m³·kg⁻¹. Around 38 % of solid residue was created. Gas composition and amount of created gas are shown in Table 3 and Figure 2.

Table 4: Gas content from steam gasification of tar deposits

t (°C)	H ₂ (vol. %)	CO (vol. %)	CO ₂ (vol. %)	CH ₄ (vol. %)	C ₂ H ₄ (vol. %)
600 – 700	50.6	2.27	18.4	2.3	0.2
700 – 800	57.3	5.9	17.4	2.2	0.1
800 – 900	66.6	8.7	11.1	1.0	0
900 – 950	65.5	14.7	10.0	0.5	0

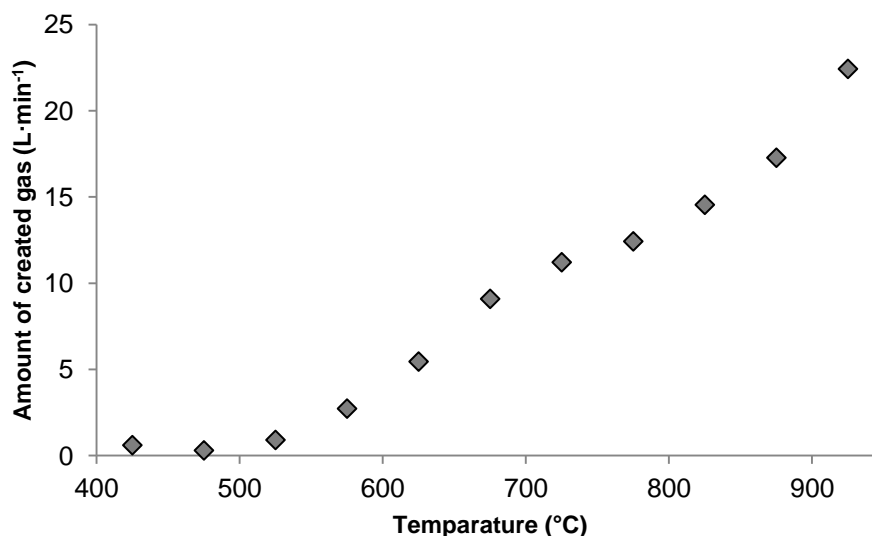


Figure 3: Amount of created gas from steam gasification of tar deposits

Air gasification is an exothermic process, which produces a low heating-value gas (LHV 4.9 MJ.m⁻³) rich in CO and having small amounts of H₂ and higher hydrocarbons. Steam gasification on the other hand is an endothermic process, which produces a medium heating value gas (LHV 8.1 MJ.m⁻³) rich in H₂ and CO and it corresponds with authors¹². Hydrogen evolution was strongly influenced by increasing temperature as expected. The maximum concentration of measured hydrogen (air 33 vol. %; steam 66 vol. %) was analysed.

Conclusions

The gasification of tar deposits was performed using air and steam, equivalence ratio for air was 0.07 (1 L.min⁻¹ of air) and for steam was 0.86 (2 mL.min⁻¹ of liquid water). Gas yields for air and steam were 0.394 m³.kg⁻¹ and 0.660 m³.kg⁻¹. There were created 63.8 % solid residues in case of air gasification and 38 % in case of steam gasification. Solid phase could be used for preparation of sorbents. From the results can be stated that gasification of tar deposits is not ideal, because of low gas yields. It could be assumed that a better way of processing of tar deposits is to use them as a material for preparation of sorbents.

Acknowledgment

This work was financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic in the "National Feasibility Program I", project LO1208 "TEWEP".

References

- Świerczyński D., Libs S., Courson C., Kiennemann A.: *Appl. Catal., B* 74, 211 (2007).
- Chunshan L., Kenzi S.: *Resour., Conserv. Recycl.* 54, 905 (2010).
- Chunshan L., Kenzi S.: *Renewable Sustainable Energy Rev.* 13, 594 (2009).
- Brown D., Gassnerb M., Fuchinoa T., Maréchalb F.: *Appl. Therm. Eng.* 29, 2137 (2009).
- Armor J. N.: *Appl. Catal., A* 176, 159 (1999).
- Pryszcz A., Grycova B., Koutník I., Rutkowska M.: *Czech Chemical Society Symposium Series* 13, 130 (2015).

7. Ramachandran R., Menon R. K.: *Int. J. Hydrogen Energy* 23, 593 (1998).
8. Scholz W. H.: *Gas Sep. Purif.* 7, 131 (1993).
9. Puig-Arnavat M., Bruno J. C., Coronas A.: *Renewable Sustainable Energy Rev.* 14, 2841 (2010).
10. McKendry P.: *Bioresour. Technol.* 83, 55 (2002).
11. Kopyscinski J., Schildhauer T.J., Biollaz S.M.A. *Fuel* 89, 1763 (2010).
12. Kalinci Y., Hepbasli A., Dincer I.: *Int. J. Hydrogen Energy* 34, 8799 (2009).

Zplyňování dehtových úsad

Adrian PRYSZCZ, Barbora GRYSOVA, Pavel LESTINSKY

VŠB-TU Ostrava, Institut enviromentálních technologií, 17. listopadu 15, 708 33 Ostrava,
e-mail: adrian.pryszcz@vsb.cz, barbora.grycova@vsb.cz, pavel.lestinsky@vsb.cz

Souhrn

Tento článek popisuje zplyňování dehtových úsad. Dehet může kondenzovat nebo polymerovat do složitějších struktur (dehtové úsady), což může vést až k ucpávání potrubí nebo tepelných výměníků. Jako výchozí surovina byly zvoleny dehtové úsady vzniklé v zásobnících pro dehet. Z důvodů probíhajících polymerizačních a kondenzačních reakcí dehtů se po několika letech na dně dehtových zásobníků vytvořila vrstva dehtových úsad. Dehtové úsady jsou odpadním materiálem a v současné době je většina z nich spalována, proto je nezbytné hledat alternativní metody jejich využití. Jednou z možností využití dehtových úsad je jejich zplyňování. Jako zplyňovací médium byla použita pára a vzduch s cílem maximalizovat výtěžek vodíku nebo syntetického plynu.

Klíčová slova: zplyňování, dehet, ucpávání, úsady, syntetický plyn, vodík, vodní plyn

Materiálové a energetické využití suchého stabilizovaného čistírenského kalu – výroba biocharu středně-teplotní pomalou pyrolýzou

Michael POHOŘELÝ^{a,b}, Jaroslav MOŠKO^{a,b}, Boleslav ZACH^{a,b}, Michal ŠYC^a, Šárka VÁCLAVKOVÁ^a, Michal JEREMIÁŠ^a, Karel SVOBODA^a, Siarhei SKOBLIA^b, Zdeněk BEŇO^b, Jiří BRYNDA^b, Lukáš TRAKAL^c, Pavel STRAKA^d, Olga BIČÁKOVÁ^d, Petra INNEMANOVÁ^e

^a Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6, pohorely@icpf.cas.cz

^b Ústav energetiky & Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, michael.pohorely@vscht.cz

^c Katedra geoenvironmentálních věd, ČZU Praha, Kamýcká 1176, 165 21 Praha 6

^d Ústav struktury a mechaniky hornin AVČR, v. v. i., V Holešovičkách 94/41, 182 09 Praha 8

^e Ústav pro životní prostředí, Univerzita Karlova, Benátská 2, 128 01 Praha 2

Souhrn

Kaly produkované komunálními čistírnami odpadních vod obvykle obsahují významné množství těžkých kovů a problematických organických látek, které komplikují jejich přímou aplikaci do zemědělské či lesnické půdy a jejich recyklaci prostřednictvím kompostování. Alternativním způsobem využití kalů je středně-teplotní pomalá pyrolýza zaměřená na produkci biocharu (biouhlu, pevného porézního uhlíkatého materiálu obsahujícího značnou část nutričních prvků). V článku jsou shrnuty vlastnosti biocharu vyrobeného středně-teplotní pomalou pyrolýzou anaerobně stabilizovaného čistírenského kalu.

Klíčová slova: biochar, biouhel, čistírenský kal, pyrolýza

Úvod

Při čištění odpadních a splaškových vod pomocí mechanicko-biologických technologií nevyhnutelně vzniká čistírenský kal. Kaly produkované komunálními čistírnami odpadních vod obvykle obsahují významné množství těžkých kovů a problematických organických látek (perzistentní organické polutanty (POPs), zbytky detergentů, antibiotika, farmaceutika, syntetické steroidy, **endokrinní disruptory** apod.), které komplikují jejich přímou aplikaci do zemědělské či lesnické půdy a jejich recyklaci prostřednictvím kompostování.

Alternativním způsobem využití kalů je středně-teplotní pomalá pyrolýza zaměřená na produkci biocharu (pevného porézního uhlíkatého materiálu obsahujícího značnou část nutričních prvků). V článku jsou shrnuty vlastnosti biocharu vyrobeného středně-teplotní pomalou pyrolýzou anaerobně **stabilizovaného čistírenského kalu** (SČK).

Výroba biocharu ze SČK procesem pomalé pyrolýzy je vhodná pro čistírny odpadních vod s mezofilní anaerobní stabilizací a s nízkým obsahem těžkých kovů. Během středně-teplotní pomalé pyrolýzy dochází k rozkladu (destrukci) většiny organických látek, tudíž i problematických endokrinních disruptorů. Druhá část organických látek přechází do plynné fáze a odchází z pyrolýzního reaktoru jako nedílná součást primárního pyrolýzního plynu.

Sušení SČK

Sušení čistírenských kalů je energeticky náročným procesem. Množství potřebné tepelné energie je úměrné obsahu vlhkosti a také závisí na typu použité sušárny a teplotě media použitého pro sušení. Vyšší stupeň mechanického odvodnění umožňuje snížit množství tepelné energie potřebné pro odpaření vlhkosti z kalu a zlepšit tak celkovou energetickou a ekonomickou bilanci procesu. Proto většina výrobců zařízení pro zpracování čistírenských kalů používá kombinaci mechanického odvodňování (šnekové odvodňovače, centrifugy, síto-pásové lisy) a sušení kalu.

Nejjednodušším způsobem sušení strojově odvodněného kalu je použití rotační nebo fluidní sušárny využívající teplo spalin z kogenerační jednotky. Tato zařízení jsou schopna hygienizovat a stabilizovat kal a snížit obsah vlhkosti pod 5 hm. %. Jejich provoz však vyžaduje použití sušícího media o teplotě vyšší než 150 °C. Lepších ekonomických ukazatelů lze proto dosáhnout u sušáren používajících nízko-potenciálních zdrojů odpadního tepla, kde je maximální vstupní teplota sušícího media (užitková voda, směs vzduchu a spalin) 95 °C (typicky 80 °C) a výstupní teplota v závislosti na venkovní teplotě a pracovním mediu 25 – 75 °C.

Některá zařízení umožňují rekuperaci kondenzačního tepla brýdových par do tepla sušícího media. Specifické vlastnosti anaerobně stabilizovaného kalu (zápach a biologická závadnost) vyžadují použití uzavřeného oběhu sušícího media s interní kondenzací uvolněné vlhkosti. Velice rozšířeným způsobem vnášení kalu do sušárny je hydraulické vytlačování kalu přímo na sušící pás ve formě extrudovaných válečků. Tohoto principu využívá většina zařízení. Hlavním produktem procesu jsou granulované **sušené stabilizované a hygienizované kaly**. Díky uvedeným opatřením jsou provozní náklady nižší než u konvenčních sušáren.

Pyrolýza suchého SČK

Pyrolýza je termický rozklad materiálu za nepřístupu médií obsahujících volný kyslík. Podstatou pyrolýzy je ohřev materiálu nad mez termické stability přítomných organických sloučenin, což vede k jejich štěpení. Produkty pyrolýzy kalu jsou: pyrolýzní plyn, pyrolýzní olej a pevný zbytek (biochar). Vzájemný poměr produktů záleží na podmínkách pyrolýzního procesu (hlavně na teplotě a době zdržení). Pyrolýzní olej lze označit v procesu výroby biocharu jako dehet (nežádoucí součást plynu, směs výše-vroucích organických látek). Směs pyrolýzního plynu a dehtu nad teplotou rosného bodu dehtů se nazývá **primární pyrolýzní plyn**. Dehet obsahuje jak výše-vroucí organické látky vzniklé procesem pyrolýzy, tak i výše-vroucí organické látky (POP apod.) volatilizované (odtékané, odpařené) ze SČK.

V případě výroby biocharu lze proces nazvat **karbonizací**, neboť hlavním produktem je uhlíkatý materiál – biochar. Celkové tepelné zabarvení procesu je silně endotermní, což znamená, že je nutné do procesu dodat velké množství tepelné energie. Primární pyrolýzní plyn však má dostatek energie pro pokrytí energetických nároků na proces pyrolýzy.

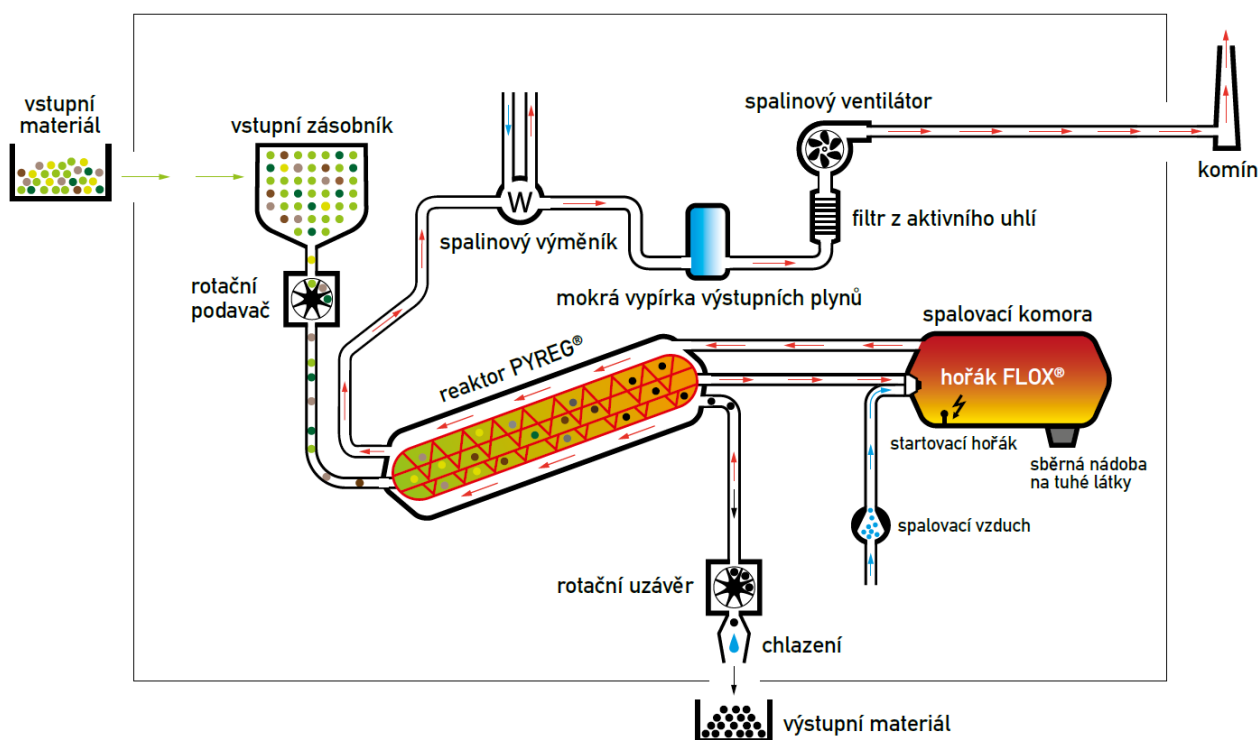
Popis vzorové technologie výroby biocharu procesem pyrolýzy ze SČK

Jako vzorovou technologii si autoři vybrali komerčně dostupnou a ověřenou technologii od firmy PYREG [1]. Jeden technologický modul je koncipovaný na cca 1000 t sušiny SČK za rok s minimální výhřevností $Q_i \geq 10$ MJ/kg. Vzorová technologická linka dostupná v kontejnerovém provedení je koncipovaná na město s cca 60 000 ekvivalentními obyvateli (EO). Schéma technologické linky je na obrázku 1.

Technologická linka se skládá se zásobníku velmi suchého SČK, turbínového (rotačního) podavače zabezpečujícího kvazikontinuální dávkování suchého SČK a plnicí funkci tlakového uzávěru, rotační pece umožňující variantní nastavení pracovní teploty a času zdržení SČK/biocharu, mezi-zásobníku biocharu, kam je svedený biochar z rotační pece a z vírníku (cyklónu, není zobrazen na schématu). Primární pyrolýzní plyn je zaveden do spalovací komory bezpečně nad teplotou kondenzace dehtů (výše-vroucích organických

látek). Pro spalování primárního pyrolýzního plynu je použitý hořák od firmy FLOX konstruovaný přímo na diskutovaný plyn umožňující dosáhnout spalovací teploty 1200 °C a času zdržení více než 2 sekundy.

Spalovací komora je vybavena startovacím/pomocným hořákem na zemní plyn umožňujícím najetí technologie a dosažení výše uvedených parametrů v případě provozních problémů. Uvedená teplota a čas zdržení spalin převyšuje i zákonné parametry na termickou likvidaci nebezpečných odpadů a zajišťuje dokonalou destrukci veškerých dehtů (výše-vroucích organických látek) obsažených v primárním pyrolýzním plynu. Zjevné teplo spalin je využíváno k alotermnímu (nepřímému) ohřevu pyrolýzoru a zbylá tepelná energie je transformována ve výměníku tepla do užitečného tepla, které je použitelné pro sušení strojově odvodněného SČK v nízkoteplotní pásové sušárně. Integrace sušárny ovlivňuje zásadním způsobem ekonomiku provozu celé technologické linky. Čistící linka se skládá z filtru pevných částic, skrubru ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, či NaOH) a filtru z aktivního uhlí.



Obrázek 1: Schéma technologické linky na výrobu biocharu [1]

Vlastnosti biocharu vyrobeného ze SČK

Vlastnosti biocharu vyrobeného ze SČK jsou shrnuty v níže uvedených bodech [2]:

- Biochar obsahuje cca 60 % hmotnosti sušiny SČK.
- Hlavní stavební složkou biocharu je chemicky stabilní uhlík, který nepodléhá dalšímu rozkladu a oxidaci (v půdě).
- Biochar je porézní: 25 – 150 m²/g. Porozita biocharu je závislá zejména na typu reaktoru, pyrolýzní teplotě a času zdržení. Biochar zvyšuje zadržku vody v půdě.
- V biocharu se nachází velké množství živin: P, N, Ca apod. Bio-dostupnost nutričních prvků závisí zejména na pyrolýzní teplotě. S rostoucí teplotou pyrolýzy se bio-dostupnost nutričních prvků snižuje. Typický obsah P v biocharu vyrobeného za teploty 600 °C je 6 – 8 hm. % a N 2 – 2,5 hm. %.

- Do biocharu se koncentrují i ostatní stopové prvky (těžké kovy, As apod.), vyjma rtuti, která odchází jako součást primárního pyrolýzního plynu. S rostoucí teplotou pyrolýzy se v biocharu zvyšuje stabilita těžkých kovů.
- Biochar je kombinované, neboli směsné hnojivo (NPK hnojivo) obsahující i vápenato-hořečnatou složku.

Největší vliv na kvalitu biocharu má teplota pyrolýzy. Typické složení biocharu vyrobeného z mezofilně stabilizovaného čistírenského kalu v závislosti na teplotě pyrolýzy je uvedeno v tabulce 1. S rostoucí teplotou pyrolýzy se snižuje výtěžek (produkce) biocharu, obsah dusíku v biocharu, stupeň prouhelnění biocharu (obsah uhlíku v biocharu) a bio-dostupnost živin z biocharu do půdy. Stabilita těžkých kovů a specifický povrch biocharu (schopnost zadržování vody a tím i živin v půdě) se zvětšuje do teploty pyrolýzy cca 600 °C. Zvyšování teploty pyrolýzy má též silný vliv na rozklad a volatilitu (těkavost) organických látek vzniklých procesem pyrolýzy a organických látek přítomných v SČK. Prodlužování doby zdržení SČK/biocharu v pyrolýzním reaktoru má celkově pozitivní vliv na kvalitu biocharu, ale negativní vliv na celkovou ekonomiku provozu, tak jako zvyšování teploty pyrolýzy (do teploty 600 °C).

Tabulka 1: Typické složení biocharu v závislosti na teplotě pyrolýzy (A – popel)

Teplota pyrolýzy [°C]		400	500	600	700	800
A	[hm. %]	67	72	73	76	78
C	[hm. %]	24	21	21	21	21
H	[hm. %]	1,7	1,1	0,72	0,43	0,25
N	[hm. %]	3,1	2,7	2,4	1,6	1,0
S	[hm. %]	0,49	0,44	0,51	0,51	0,60
Ca	[hm. %]	7,0	7,5	7,4	7,8	7,9
K	[hm. %]	0,86	0,99	0,94	0,99	1,0
Mg	[hm. %]	1,2	1,3	1,3	1,3	1,4
P	[hm. %]	6,5	7,0	7,1	7,4	7,7

Aplikace biocharu vyrobeného ze SČK do zemědělské půdy

Aplikaci biocharu do zemědělské půdy lze zabezpečit dvěma standartními zemědělskými stroji: rozmetadlem a secím strojem. Rozmetadlo umožňuje velkoobjemové plošné dávkování biocharu na půdu. Secí stroj umožňuje řízené dávkování biocharu spolu s granulovanými hnojivy do těsné blízkosti semen rostlin. Množství dávkovaného biocharu do zemědělské půdy se pohybuje v širokém rozmezí: 1 – 50 t/ha (obvykle 5 t/ha), v závislosti zejména na sorpčních vlastnostech biocharu, obsahu biogenních prvků a obsahu těžkých kovů (v biocharu i v půdě). Využívá se jak sypaného biocharu (po odstranění prachové frakce), tak i granulovaného biocharu o velikosti granulí (pelet) obdobných jako má komerční kombinované hnojivo z důvodu aplikovatelnosti v secím stroji. Nejčastěji se jedná o pelety o průměru 2, 3, či 4 mm.

Po aplikaci biocharu do zemědělské půdy zůstává biochar v půdě několik desítek let a plní níže uvedené funkce. Je zřejmé, že hnojivý efekt (výluh biogenních prvků obsažených v biocharu po jeho aplikaci do zemědělské půdy) je pouze v prvních měsících po aplikaci biocharu do zemědělské půdy a proto je vhodné přidávat biochar do půdy na jaře.

Hlavním důvodem aplikace biocharu do zemědělské půdy je, že **zvyšuje úrodnost půdy**. Zvyšování úrodnosti půdy je způsobeno níže uvedenými procesy:

- **Biochar zvyšuje zadržování vody v půdě.**
- Biochar snižuje průnik biogenních prvků (P, N apod.) z hnojiv do podzemních vod v důsledku jejich retence a postupného uvolňování z biocharu. **Proto biochar zvyšuje stupeň využití hnojiv.**
- Biochar kypří (zlehčuje) půdu. Jeho aplikace je proto vhodná do písčitéch a jílovitých půd.
- Biochar v prvních měsících po aplikaci (v prvním roce aplikace) částečně nahrazuje kombinovaná hnojiva z důvodu vysokého obsahu biogenních prvků (P, N apod.).
- Biochar v prvních měsících po aplikaci (v prvním roce aplikace) částečně nahrazuje vápenato-hořečnatá hnojiva z důvodu vysokého obsahu Ca, čímž upravuje pH půdy.

Výhody biocharu proti přímé aplikaci stabilizovaného čistírenského kalu (SČK) a kompostu ze SČK do zemědělské a lesnické půdy

Stabilizovaný čistírenský kal podléhá po aplikaci do zemědělské půdy (na zemědělskou půdu) dekompozičním (rozkladným) procesům. Pokud dojde k jeho aplikaci pod povrch, hlavním rozkladným procesem je anaerobní digesce (hnití) vedoucí také k produkci skleníkových plynů. Proto je výhodou aplikace biocharu do zemědělské půdy, proti přímé aplikaci stabilizovaného čistírenského kalu a kompostu, kromě výše uvedených důvodů, tj. zejména zadržování vody v půdě a snižování průniku biogenních prvků z hnojiv do podzemních vod:

- Snižování obsahu problematických organických látek (POPs, zbytky detergentů, antibiotika, farmaceutika, syntetické steroidy, endokrinní disruptory apod.).
- Sekvestrace C.
- Snižování emisí skleníkových plynů, zejména CH₄, CO₂ a N₂O.

Nakládání s čistírenskými kaly v ČR

Stabilizovaný čistírenský kal z čištění komunálních odpadních vod je klasifikovaný jako ostatní odpad (katalogové číslo 190805 – kal z čištění komunálních odpadních vod).

Stabilizovaný čistírenský kal nelze považovat za plně hygienizovaný materiál. Možnosti použití upravených kalů na zemědělské půdě jsou nově dány vyhláškou č. 437/2016 Sb. [3]. Vyhláška zásadně zpřísňuje mikrobiologická kritéria pro použití upravených kalů na zemědělskou půdu, kdy od 1. ledna 2020 bude možné aplikovat na zemědělské půdy pouze kal kategorie I uvedený v tabulce č. 1 přílohy č. 4 diskutované vyhlášky. V rámci vyhlášky došlo ke zpřísnění limitní hodnoty indikátorových mikroorganismů o tři řády. Vyhláška zavádí též povinnost sledování obsahu dvanácti vybraných polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU). U ostatních sledovaných rizikových látek nebyla mezní (maximální) hodnota koncentrací upravena.

Nakládání s kaly v ČR a jejich produkce je uvedena na základě veřejně dostupných informací Českého statistického úřadu v tabulce 2 [4].

Tabulka 2: Nakládání s kaly v ČR – Český statistický úřad [4]

Rok/Způsob zneškodnění kalu	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Přímá aplikace a rekultivace*	60639	61750	51912	54713	47830	63061
Kompostování	45528	45985	53222	50384	60511	67065
Skládkování	6177	9527	9340	7123	5236	6513
Spalování	3336	3538	3528	3232	3400	2167
Jinak**	55009	43018	50188	38822	42185	34191
Celkem	170689	163818	168190	154274	159162	172997

*přímá aplikace na zemědělskou a lesnickou půdu, **technická vrstva skládky

Závěr

Výroba biocharu středně-teplotní pomalou pyrolýzou je vhodná pro čistírny odpadních vod s anaerobní stabilizací kalu s nízkým obsahem těžkých kovů. Sušením a pyrolýzou kalu dochází k destrukci patogenních mikroorganismů a tudíž k jeho hygienizaci. Výhodou aplikace biocharu do zemědělské půdy proti přímé aplikaci stabilizovaného čistírenského kalu (SČK) a kompostu ze SČK je, kromě sekvestrace C, zejména zadržování vody v půdě a snižování průniku biogenních prvků (P, N, Ca apod.) z hnojiv do podzemních vod.

Další výhodou biocharu je též významné snížení množství problematických organických látek (POPs, zbytky detergentů, antibiotika, farmaceutika, syntetické steroidy, endokrinní disruptory apod.) aplikovaných spolu s živinami do půdy. Biochar v prvních měsících po aplikaci (v prvním roce aplikace) částečně nahrazuje kombinovaná a vápenato-hořečnatá hnojiva díky vysokému obsahu biogenních prvků (zejména P, N a Ca).

Seznam symbolů

A – popel
PAU – polycyklické aromatické uhlovodíky
POPs – persistentní organické polutanty
SČK – stabilizovaný čistírenský kal

Poděkování

Tato práce vznikla díky finanční podpoře projektu AV21 – Účinná přeměna a skladování energie, podpoře projektu Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy č. 20-SVV/2016 a 2017 a IGA ÚCHP AV ČR 2017.

Literatura

1. Firemní literatura. Dostupné z: www.pyreg.de/.
2. Pohořelý M., Šyc M., Svoboda K., Kruml M., Moško J., Zach B., Durda T., Skoblia S., Beňo Z.: Recyklace fosforu ze stabilizovaného čistírenského kalu. Sborník přednášek konference CHEO 11, pp. 1 – 17, Praha, Czech Republic, 07 September 2016.
3. Vyhláška č. 437/2016 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě.
4. Český statistický úřad: Katalog produktů – Vodovody, kanalizace a vodní toky 2010-2015.

Michael POHOŘELÝ, Jaroslav MOŠKO, Boleslav ZACH, Michal ŠYC, Šárka VÁCLAVKOVÁ, Michal JEREMIÁŠ, Karel SVOBODA, Siarhei SKOBLIA, Zdeněk BEŇO, Jiří BRYNDA, Lukáš TRAKAL, Pavel STRAKA, Olga BIČÁKOVÁ, Petra INNEMANOVA: Materiálové a energetické využití suchého stabilizovaného čistírenského kalu – výroba biocharu středně-teplotní pomalou pyrolýzou

Material and Energy Utilization of Dry Stabilized Sewage Sludge – Production of Biochar by Medium-Temperature Slow Pyrolysis

Michael POHOŘELÝ^{a,b}, Jaroslav MOŠKO^{a,b}, Boleslav ZACH^{a,b}, Michal ŠYC^a, Šárka VÁCLAVKOVÁ^a, Michal JEREMIÁŠ^a, Karel SVOBODA^a, Siarhei SKOBLIA^b, Zdeněk BEŇO^b, Jiří BRYNDA^b, Lukáš TRAKAL^c, Pavel STRAKA^d, Olga BIČÁKOVÁ^d, Petra INNEMANOVA^e

^a Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, v. v. i., Rozvojová 135/1, 165 02 Prague 6, pohorely@icpf.cas.cz

^b Department of Power Engineering & Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection, UCT Prague, Technická 5, 166 28 Prague 6, michael.pohorely@vscht.cz

^c Department of Environmental Geosciences, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 1176, 165 21 Prague 6

^d Institute of Rock Structure and Mechanics of the CAS, v. v. i., V Holešovičkách 94/41, 182 09 Prague 8

^e Institute for Environmental Studies, Charles University, Benátská 2, 128 01 Prague 2

Summary

Sewage sludge produced by municipal wastewater treatment plant usually contains significant amount of heavy metals and problematic organic substances. Such composition complicates its disposal to agricultural and forest land and its disposal by composting. Medium-temperature slow pyrolysis of sewage sludge is an alternative way of sewage sludge utilization to agricultural and forest land. The article summarizes the characteristics of biochar (porous carbonaceous solid pyrolytic residue containing nutritious elements) produced by medium-temperature slow pyrolysis of anaerobically-stabilized sewage sludge.

Keywords: Biochar, Sewage Sludge, Pyrolysis

Testování vysokoteplotní sorpce CO₂ v laboratorní fluidní aparatuře

Marek STAF, Karel CIAHOTNÝ

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice,
e-mail: marek.staf@vscht.cz.cz

Souhrn

V rámci studie jsou shrnuty aktuální výsledky výzkumu regenerativního zachytu oxidu uhličitého metodou tzv. karbonátové smyčky. V laboratorních podmínkách byl porovnáván průběh cyklicky prováděných dekarbonací a karbonací probíhajících jednak ve fixní vrstvě, jednak v reaktoru s fluidní vrstvou. Srovnávací testy byly vyhodnocovány z několika hledisek důležitých pro další průmyslové využití metody.

Bylo prokázáno, že změny kapacit i změny kinetiky procesu závisí na způsobu realizace sorpce a desorpce. Experimenty v aparatuře s fixní vrstvou a s fluidní vrstvou sorbentu byly realizovány se vzorky stejných vápenců a s použitím stejných modelových plynných směsí tak, aby výsledky byly vzájemně porovnatelné. Při testech byly porovnávány změny sorpčních kapacit ovlivňované především dvěma faktory, a to přítomností nebo absencí oxidu siřičitého v průběhu karbonatce a rozdílnou rychlostí ohřevu vzorku ve fixní vrstvě a při fluidaci.

Klíčová slova: oxid uhličitý, vysokoteplotní sorpce, kapacita, regenerace, fluidní lože.

Úvod

Tato studie se zaměřuje na problematiku regenerativního zachycování oxidu uhličitého ze spalin generovaných především v energetice a teplárenství, ale též v řadě průmyslových procesů. V rámci výzkumu tzv. karbonátové smyčky, jejíž detailnější popis je poskytnut níže, byly mimo jiné prověřovány možnosti nasazení této metody i na zařízeních na energetické využití odpadu, jakož i na zařízeních spoluspalujících odpad. Aspekty použitelnosti vysokoteplotní sorpce CO₂ na těchto jednotkách, provozovaných v ČR byly hodnoceny v aktuálně publikované studii, a proto zde nejsou podrobněji diskutovány¹.

Díky významným mezinárodním projektům jsou nyní k dispozici relevantní údaje o vývoji koncentrací skleníkových plynů v atmosféře. Velmi komplexní soubor dat poskytují observatoře kontinuálně sledující atmosférické koncentrace GHG, z nichž nejstarší observatoř Mauna Loa poskytuje datové podklady již od roku 1958 po současnost².

Změny teplot v nedávné geologické historii Země byly velmi přesně zmapovány např. díky evropskému projektu EPICA, založeném na analýzách hloubkových jádrových vrtů do intaktního antarktického ledovce³. Změny atmosférické koncentrace skleníkových plynů a rovněž změny globálních teplot od posledního glaciálu do současnosti jsou tudíž velmi dobře popsány.

Na základě známých údajů byla s pomocí počítačových modelů vypracována řada scénářů popisujících, jakým způsobem se stanovené koncentrace GHG promítnou do globálního klimatu. Výsledky různě komplexních atmosférických simulací, které poskytly predikce odezvy průměrné globální teploty na zdvojnásobení koncentrace CO₂ v rozsahu od méně než 2 K až po hodnotu přesahující 11 K ve své studii diskutuje Stainforth⁴. Vztah mezi předpovídanými klimatickými změnami, mitigačními a adaptačními strategiemi v různých oblastech světa postižených desertifikací řešili např. Salinas a Mendieta⁵, Armah a kol.⁶ nebo Misra⁷. Dopady výkyvů teploty, četnosti srážek, změn atmosférického tlaku atd. na lidské zdraví se věnuje např. studie, kterou publikoval Kirch⁸. Problematika zvýšené fluktuační ve výnosech obilí v Nizozemí v souvislosti s klimatickými změnami je diskutována ve výzkumu, který publikovali Powell a Reinhard⁹. Např. Lelieveld ve své publikaci uvádí alarmující výstupy

z navrženého klimatického modelu, jež pro oblast Středního východu a severní Afriky extrapoluje pro časový horizont 21. století¹⁰.

V reakci na tyto a další scénáře klimatických změn jsou vyvíjeny a testovány metody pro průmyslový záchyt oxidu uhličitého uvolňovaného především v oblasti energetiky, případně jiných výrobních procesech. Spigarelli a Kawatra ve své studii shrnují přehledně hlavní parametry nyní dostupných metod pre-combustion, post-combustion, jakož i oxy-combustion procesů záchytu CO₂¹¹. Nasazení metody tzv. karbonátové smyčky, v níž jsou v roli sorbentu použitelné především přírodní vápence, je jednou z uvažovaných možností.

Principiálně se jedná o metodu velmi jednoduchou. Tepelně labilní uhličitán vápenatý, tvořící hlavní složku vápence, je při kalcinaci za teploty 850 – 1 000 °C rozložen na CaO a CO₂. Po snížení teploty na úroveň 600 – 700 °C jsou do vrstvy CaO zavedeny spaliny a proběhne zpětná transformace na CaCO₃. Celý proces je stejným způsobem cyklicky opakován, přičemž jako produkt vzniká prakticky čistý CO₂, jenž může být dále technicky využit nebo bezpečně uložen.

Proces se však potýká s několika závažnými problémy. Nejdůležitějšími z těch, které brání plně provoznímu nasazení metody, jsou sintrace a silný otěr až rozpad sorbentu při cyklickém užívání. Vliv zvyšování parciálního tlaku CO₂ a přítomnosti nečistot na sintraci studoval již před téměř 30 lety Borgwardt¹². Kolaps malých pórů v důsledku opakované expozice vysokými teplotami při kalcinaci popsal posléze Fennell¹³. Problematice otěru se např. věnovali Chen a kol., Jia a kol. a další. Kromě vysoké teploty byl popsán též velmi negativní vliv vyšších rychlostí spalin a v menší míře i tlak a doba zdržení^{14, 15}.

Variant možných řešení nežádoucího poklesu sorpční kapacity bylo navrženo relativně mnoho. Kupříkladu Li řešil zvyšování odolnosti oxidu vápenatého při jeho cyklickém zatěžování dopováním laboratorně připraveným spinelem MgAl₂O₄. Tento sorbent dosahoval po 65 cyklech velmi dobrou sorpční kapacitu 340 g.kg⁻¹ výchozího sorbentu¹⁶. Reddy a Smirniotis zlepšovali sorpční vlastnosti CaO pomocí jeho dopování alkalickými kovy. U cesiem modifikovaného CaO zjistili kromě dobré sorpční kapacity pro CO₂, která je značně selektivní s velmi malou afinitou k vodě, též velmi dobrou kinetiku sorpce i desorpce. Údaje o dlouhodobé stabilitě kapacity však dosud nebyly publikovány¹⁷.

Za účelem ověřování možností metody karbonátové smyčky a provozního studování řešení jejich nedostatků bylo ve světě již zkonstruováno několik pilotních jednotek. Uvedený proces je obvykle realizován v reaktoru s fluidním ložem, jež zajišťuje potřebnou velmi dobrou výměnu hmoty a tepla. Oba parametry jsou podmínkou pro konstrukci provozního zařízení, které má přijatelné rozměry a zároveň umožňuje efektivně separovat CO₂ z velkých objemů spalin^{18, 19}.

Pilotní jednotka o tepelném výkonu 1 MW byla realizována v Německu pracovištěm Technische Universität Darmstadt. O výsledcích jejího provozu bylo v uplynulých letech publikováno několik studií. Systém sestává ze dvou vzájemně propojených reaktorů s cirkulujícím fluidním ložem. V kalcinátoru je teplo, nezbytné k rozkladu CaCO₃, získáváno spalováním dodatečného tuhého nebo plynného paliva ve vzduchu obohaceném o kyslík. Podrobná zpráva z roku 2013 uvádí, že v rámci několikahodinového monitorovaného kontinuálního provozu bylo průběžně dosahováno účinnosti záchytu CO₂ vyšší než 90 %²⁰. Následující souhrnná zpráva z roku 2014 uvádí data o provozu cirkulující fluidní vrstvy po dobu překračující 1 500 hodin, z nichž po dobu více než 400 h probíhal záchyt CO₂. Opět se potvrdila vysoká účinnost procesu, kdy byly v karbonátoru dlouhodobě zaznamenávány hodnoty až 85 %. V případě, že se do celkové bilance CO₂ započítal i oxid uhličitý produkovaný oxy-fuel spalováním v kalcinátoru, dosáhla celá jednotka účinnosti záchytu přes 90 %²¹.

Pilotní jednotka menšího tepelného výkonu 200 kW byla realizována institutem IFK (Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik) při univerzitě ve Stuttgartu. Jednotka opět funguje na principu dvou propojených reaktorů s cirkulující fluidní vrstvou. Testy kontinuálního provozu prokázaly i v tomto případě vysokou hodnotu celkové účinnosti záchytu CO₂ překračující 90 %²².

Velmi významnou demonstrační jednotkou se stal systém instalovaný v areálu uhelné elektrárny "La Pereda", vlastněné důlní společností HUNOSA. Jednotka záchytu CO₂ zpracovává 1/150 objemu všech spalin elektrárny. Zařízení sestává ze dvou vzájemně propojených reaktorů výšky 15 m s cirkulující

fluidní vrstvou. I toto zařízení bylo schopné dosahovat účinnosti sorpce CO₂ vyšší než 90 %, a to při dávkování aktivního CaO v mírném přebytku vůči molárnímu průtoku CO₂²³.

Od roku 2015 probíhá na VŠCHT Praha intenzivní výzkum možností, které by měla aplikace analogické metody zachytu CO₂ v prostředí průmyslu a energetiky České republiky. Výzkum, podporovaný grantem z Norských fondů, je rozvíjen na několika úrovních. Jednou z nich je zde prezentované testování tuzemských přírodních vápenců na dvojici laboratorních aparatur, z nichž jedna pracuje na principu pevné vrstvy sorbentu a druhá je fluidní.

Cíl výzkumu

Studie si kladla za cíl získat ověřené a relevantní údaje o změnách sorpčních kapacit tuzemských vápenců dosahovaných při průtoku simulovaných spalin skrze nehybnou vrstvu materiálu a při opakování obdobných měření za použití fluidní vrstvy. Důvod pro provedení srovnávacích měření plyne z výše uvedených literárních zdrojů. Již před zahájením zkoušek se předpokládalo, že zařízení s pevným ložem bude vykazovat menší problémy s otěrem materiálu. Od roku 2015 byla pro studium vysokoteplotní sorpce CO₂ používána právě aparatura s průtočným reaktorem umožňujícím práci pouze s pevným ložem vzorku. Výsledky testů byly již publikovány a naznačovaly, že se v případě karbonátové smyčky jedná o velice slibný postup^{24, 25}.

Pro průmyslové nasazení zejména na uhelných elektrárnách a teplárnách je však spíše uvažována konstrukce fluidní, tak jak je popsána v pramenech²¹⁻²³. Důvody jsou především konstrukčního rázu – fluidní systémy obecně dosahují srovnatelných výkonů při kompaktnějších rozměrech, což je pro velké zdroje spalin výhodnější^{18, 19}. Na druhou stranu při fluidním režimu dochází k podstatně lepší výměně tepla, což se projeví výrazně rychlejším vzestupem teploty ve vrstvě sorbentu. Bylo nutné ověřit, jak se tato skutečnost projeví na sintraci a tím i na dosahované sorpční kapacitě.

Kromě ověření termodynamických podmínek fluidního procesu bylo jako druhý cíl zvoleno otestování vlivu jistých nepříliš vysokých koncentrací oxidu siřičitého na kapacitu vsázky sorbentu při jeho cyklickém používání. Jinak řečeno, bylo zkoumáno, po kolika cyklech dojde k nevratnému znehodnocení vápence, je-li nasazen jako sorbent pro neodsířené (nebo nedokonale odsířené) spaliny.

Experimentální část

Vzorková základna

V rámci celého výzkumu vysokoteplotní sorpce oxidu uhličitého bylo testováno jedenáct vápenců, pocházejících z těžebních lokalit České republiky. U všech vzorků byla pyknometricky stanovena zdánlivá hustota (jako pyknometrická kapalina užíván heptan) a provedena elementární analýza. Škála vzorků pokrývala vápence od vysokoprocenních s obsahem CaCO₃ přes 98,8 % hm. až po vápence obsahující méně než 70 % CaCO₃, ale mající naproti tomu zvýšený obsah MgCO₃ (až 12,5 % hm.) a jiných příměsí. Z těchto příměsí byl dominantní u čtyř vzorků SiO₂ s maximálním obsahem přes 20 % hm., nebo Al₂O₃, jehož nejvyšší obsah v rámci vzorkové základny překročil 6 % hm. Vápence nebyly pro účely testů sorpce CO₂ nijak chemicky modifikovány. Jediná úprava spočívala v rozdrčení materiálu v čelistovém drtiči a následném rozsítování na vibrační síťovače Fritsch Analysette 3 Spartan (výrobce Fritsch GmbH, SRN).

Cyklické sorpční testy byly v případě aparatury s pevným ložem realizovány na frakci částic 1 – 2 mm, v případě aparatury fluidní pak na frakci 0,2 – 0,5 mm. Výsledky testů na aparatuře s pevným ložem byly již publikovány^{24, 25} a nejsou proto předmětem zde prezentované studie. Na základě těchto testů byl vybrán jeden vápenec, jenž vykazoval nejmenší pokles sorpčních kapacit při cyklickém opakování kalcinací a karbonatací, a tento vápenec byl použit v rámci následujících testů na fluidní aparatuře. Zvoleným materiálem byl vysokoprocenní vápenec z Velkolomu Čertovy schody se zdánlivou hustotou 2,80 g.cm⁻³, obsahem Ca 39,59 % hm., Mg 0,22 % hm. a pouze 0,09 % hm. křemíku. Obsahy Al, Fe a K byly pod mezí stanovitelnosti použité metody XRF. Teoretická sorpční kapacita daná prvkovým složením u tohoto vzorku činila 43,86 g CO₂/100 g vsázky vápence.

Aparatura s pevným ložem sorbentu

Testy na aparatuře s pevným ložem sorbentu, jejichž podrobnější výsledky byly již publikovány^{24, 25}, sloužily v rámci této studie pouze jako srovnávací. Základem aparatury byl vertikální reaktor z nerezové oceli DIN 1.4401 (AISI 316). Navážka 100 g vzorku s velikostí částic 1 – 2 mm byla volně vsypána na podkladovou vrstvu křemenné vaty, nacházející se na dně reaktoru. K ohřevu reaktoru sloužila válcová pec umístěná na nůžkovém zvedáku, umožňujícím v případě potřeby rychlé chlazení reaktoru, např. při přechodu mezi vysokoteplotní kalcinační fází a fází karbonatační.

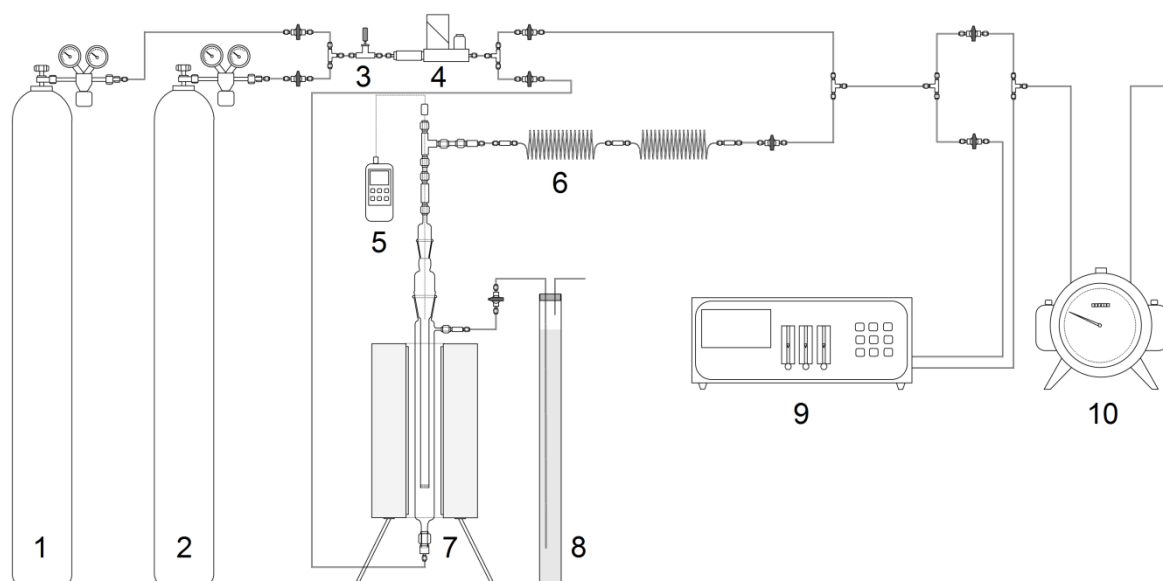
Průtok plynu byl na vstupu regulován hmotnostním průtokoměrem Bronkhorst EL-FLOW Select s elektromagnetickým regulátorem. Plyn bylo možné za nastaveného průtoku vest přímo na patu adsorbéru nebo jej směřovat přes parní generátor, používaný při již publikovaných reaktivačních zkouškách²⁴. Výstup plynu z reaktoru byl opatřen dvojicí spirálních vzdušných chladičů, zaručujících ochlazení proudu plynu na laboratorní úroveň. Obsah oxidu uhličitého v plynné směsi byl kontinuálně měřen infračerveným analyzátozem Aseko AIR-LF (výrobce Aseko, s.r.o., ČR). Teplota vzorku byla měřena v ose reaktoru uprostřed výšky sypané vrstvy pomocí termočlánu Ni-CrNi, jehož signál byl zaznamenáván a vyhodnocován digitálním teploměrem/dataloggerem Greisinger GMH 3250 s A/D převodníkem připojeným na analogový výstup. Objemový průtok plynu byl zaznamenáván kontinuálně výše uvedeným průtokoměrem Bronkhorst a zároveň byl celkový objem plynu proteklý reaktorem za dobu kalcinační nebo karbonatační fáze měřen ještě nezávisle pomocí mokrého bubnového plynoměru.

Aparatura s fluidním ložem

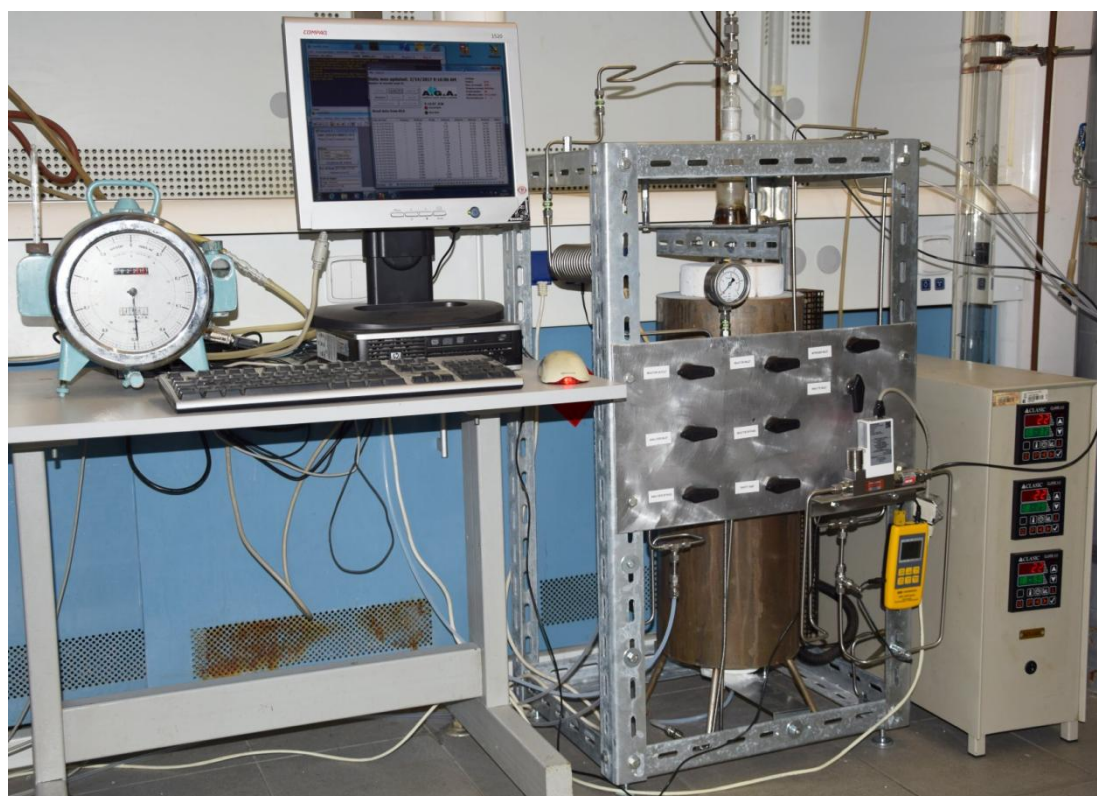
Laboratorní aparatura pro práci se vzorky ve stacionární fluidní vrstvě byla konstruována koncepčně analogicky k výše popsané aparatuře s ložem pevným. Některé použité prvky zařízení byly stejného typu: průtokoměr, plynoměr, termočlánek, IR analyzátor, rozvody ocelovými kapilárami průměru 6 mm. Podobné řešení a rozměry zařízení byly výhodné pro vzájemné porovnávání dosažených výsledků. Náčrt aparatury, doplněný o fotografii jejího aktuálního stavu, je uveden na obrázku 1 a obrázku 2.

Podstatný rozdíl oproti aparatuře s pevným ložem byl však v designu vlastního reaktoru. Jednalo se o dvouplášťový tubus zhotovený z křemenného skla, vzájemně spojený zábrusovým hrdlem NZ 45/40 a připojovaný prostřednictvím přechodových kusů na ocelové rozvody plynů (viz obrázek 1). Vnější tubus měl průměr 40 mm a vnitřní tubus 20 mm. Celková délka vnějšího tubusu od zábrusového hrdla po konec spodního vyústění byla 820 mm. Vlastní fluidace vzorku probíhala ve vnitřním tubusu, jehož dno mělo podobu křemenné frity porozity S1.

Proud plynu přiváděný na patu vnějšího tubusu vstupoval do vrstvy vzorku přes zmíněnou fritu, která tak hrála roli fluidačního roštu. Vnější tubus byl vybaven bočním vyústěním, připojeným ocelovou kapilárou na manostat plněný glycerolem. V případě, kdyby došlo ke zneprůchodnění frity např. zesintrovaným vzorkem, došlo by po překonání hydrostatického tlaku v manostatu k odvedení plynu a zabránilo by se roztržení reaktoru. Vnitřní tubus měl takovou délku, aby po jeho zasunutí do zábrusového hrdla byla spodní fritu vzdálena od paty vnějšího tubusu cca 100 mm. Na rozdíl od výše popsané aparatury s pevným ložem zde nebylo chlazení reaktoru řešeno spouštěním pece nůžkovým zvedákem, ale odstraněním izolačních ucpávek na hlavě a patě trubkové pece.



Obrázek 1: Schéma experimentální aparatury s fluidním ložem (1, 2 – tlakové láhve s plyny pro kalcinační, resp. karbonatační fázi, 3 – manuální jehlový ventil, 4 – průtokoměr s hmotnostním regulátorem, 5 – teploměr s dataloggerem, 6 – vzdušný chladič, 7 – fluidní reaktor v peci, 8 – manostat s glycerolem, 9 – IR spektrometr, 10 – bubnový plynoměr)



Obrázek 2: Fotografie aktuálního stavu fluidní aparatury (IR spektrometr mimo záběr) a detail reaktoru

Podmínky testů a vyhodnocení naměřených hodnot

Při realizaci testů byl maximální důraz na to, aby výsledky měření z obou aparatur byly vzájemně porovnatelné. Z tohoto důvodu byly všude tam, kde to bylo možné, nastavovány shodné, nebo alespoň podobné podmínky. Toto pravidlo se týkalo především složení plyných směsí, vnitřních dimenzí aparatur a použitých měřicích a regulačních prvků. Naopak ty podmínky, jež byly předmětem srovnávacích testů, byl záměrně různé. Shrnutí základních podmínek měření na obou aparaturách je k dispozici v přehledové tabulce 1. Protože přesný průběh testů na aparatuře s pevným ložem byl již publikován, jsou na tomto místě podrobně rozebrány pouze testy na aparatuře fluidní.

Podmínky fluidace byly nastaveny experimentálně pro frakci vápence 0,2 – 0,5 mm. Navážka vzorku, stejně jako průtok, byly pro danou geometrii reaktoru stanoveny empiricky. Navážka byla pro všechny testy shodně 20 g ± 1 g. Průtok 1,5 dm³.min⁻¹ byl ověřen jednak při laboratorní teplotě 23 °C a jednak při maximální experimentální teplotě 900 – 920 °C tak, aby v celém teplotním intervalu byl překročen práh fluidace a zároveň nebyl dosažen práh úletu.

Měření s každou jednotlivou navážkou vzorku probíhala cyklicky tak, aby vzorek prodělal vždy deset kalcinací a deset karbonatací. Prvním krokem měření byl záznam uvolňování oxidu uhličitého při termické dekompozici vzorku (kalcinační fáze). V této fázi byl vrstvou vzorku veden proud čistého dusíku. Ohřev reaktoru probíhal od laboratorní teploty, rychlostí uvedenou v tabulce 1, až do dosažení maximální teploty. Při těchto teplotách následně měření pokračovalo za izotermních podmínek až do zobrazení nulového obsahu CO₂ na výstupu z aparatury, signalizujícího konec rozkladu. V průběhu měření byly v intervalu 5 s kontinuálně zaznamenávány hodnoty obsahu CO₂ ve výstupním plynu, průtok plynu aparaturou a okamžitá teplota ve středu reaktoru. Po skončení kalcinace následovalo ochlazení reaktoru na teplotu karbonatce a poté sorpce CO₂ za izotermních podmínek.

Pro testy vlivu přítomnosti oxidu siřičitého v simulovaných spalínách, z nichž je v rámci karbonatce sorbován CO₂, musela plyná směs obsahovat kyslík. Důvodem bylo snazší vyhodnocení výsledků testů. Pokud by byla používána pouze ternární směs N₂ + SO₂ + CO₂, vznikala by z kalcinátu nikoli CaSO₄, ale CaSO₃. Tato sloučenina je však při teplotách překračujících 600 °C termolabilní, přičemž dochází k disproporcionaci CaSO₄ a CaS. V přítomnosti kyslíku je však CaS oxidován na CaSO₄ a průběh reakce je za použitých teplotních podmínek případně jednoznačný²⁶.

Tabulka 1: Podmínky experimentů na obou laboratorních aparaturách

Série testů	Fyzikální podmínky						Atmosféra (mol. %)	
	T _{kalc.} (°C)	Rampa (°C.min ⁻¹)	T _{karbon.} (°C)	Rampa (°C.min ⁻¹)	p _{karbon.} (kPa)	Průtok plynu (l.min ⁻¹)	Kalc.	Karbon.
Pevné lože, karbonatce bez SO ₂	900	10	650	izoterma	15	2	N ₂	14 % CO ₂ 86 % N ₂
Pevné lože, karbonatce s přítomností SO ₂	900	10	650	izoterma	15	2	N ₂	13 % CO ₂ 0,3 % SO ₂ 7 % O ₂ 79,7 % N ₂
Fluidní lože, karbonatce bez SO ₂	900	25	650	izoterma	15	1,5	N ₂	14 % CO ₂ 86 % N ₂
Fluidní lože, karbonatce s přítomností SO ₂	900	25	650	izoterma	15	1,5	N ₂	13 % CO ₂ 0,3 % SO ₂ 7 % O ₂ 79,7 % N ₂

Ze zaznamenaných dat, poskytovaných IR spektrometrem, byly po skončení experimentu sestrojeny grafy průběhu uvolňování CO₂ při kalcinaci a průnikové křivky popisující průběh karbonatace. Příklad získaných průnikových křivek je demonstrován na obrázku 3. Matematickým vyhodnocením naměřených údajů pro každý cyklus byly vypočteny hodnoty hmotnosti oxidu uhličitého, který se uvolní při každém z realizovaných kalcinačních kroků, a hmotnost oxidu uhličitého, jenž byl při každém z opakovaných karbonatačních kroků sorbován na definované navážce testovaného vzorku. Cyklická měření na každé z popsaných aparatur byla opakována vždy třikrát s novou navážkou vzorku. Tento počet opakování se týkal všech sérií testů, přičemž v žádném z opakování nebyly zjištěny nekorespondující výsledky.

Výsledky a diskuse

Vliv rozdílných teplotních parametrů na kapacitu

Při použití fluidního režimu je typická intenzivnější výměna tepla i hmoty. Vsázka sorbentu je temperována rychleji a vyšší rychlostí tudíž probíhá i rozklad CaCO₃ na CaO + CO₂. Aby byl tento rozdíl typický pro provozní zařízení postihnutečný, byla při laboratorních fluidních experimentech záměrně zvolena 2,5 x vyšší rychlost ohřevu než při pokusech s pevnou vrstvou. Jak již bylo uvedeno výše, rozdílná rychlost byla testována pouze při kalcinaci (dekarbonataci), zatímco vlastní sorpce CO₂ probíhala vždy za stejných izotermních podmínek. Z grafu na Obrázku 4 je patrné, jak se vyšší rychlost ohřevu projeví na rozkladu materiálu. Ten je lokalizován do úměrně kratšího časového úseku, ale všechny ostatní jeho charakteristiky zůstávají zachovány: první projevy dekompozice zaznamenány při dosažení cca 600 °C, vrchol zaznamenán při 800 °C a následné doznívání procesu v teplotním intervalu 850 – 900 °C, resp. 920 °C. Výrazně jiné chování bylo však zjištěno u vzorku, podrobovaného kalcinacím v aparatuře s pevným ložem po předchozí karbonataci směsí obsahující SO₂. Tato změna je dána tvorbou souvislé vrstvy síranu na povrchu částic, nicméně studium morfologie materiálu je předmětem nyní probíhajícího výzkumu.

Z pohledu začátku a konce kalcinace není tedy rozdíl mezi rychlostí temperování vzorku. Vyšší rychlost má však vliv na jiný a pro praktické využití vysokoteplotní sorpce klíčový parametr, konkrétně na dosahované sorpční kapacity. To, že v průběhu cyklického střídání kalcinace a karbonatace dochází k postupnému snižování kapacity vápenců, je známo a tato skutečnost již byla zmiňována v úvodu. Vizualně je tento trend pozorovatelný již z nevyhodnocených průnikových křivek na Obrázku 3. S narůstajícím počtem cyklů se zkracuje doba, kdy je při stejném průtoku plynu na výstupu aparatury zaznamenána shodná koncentrace CO₂, jaká je do sorbentu přivedena.

Pokud je však používán fluidní režim, kdy je rychlost ohřevu při kalcinaci vyšší, projeví se rychlejší temperování zrychlením poklesu sorpčních kapacit. Vliv rychlosti vzestupu teploty ve vrstvě vzorku je znázorněn na sloupcovém grafu na obrázku 5, přičemž konkrétní číselné údaje pro vápenec Čertovy schody jsou uvedeny v tabulce 2 a lze je komentovat takto. K nejmarkantnějšímu propadu kapacity dochází při použití fluidního režimu vůči pevnému loži v prvním cyklu. To znamená, že již první kalcinace vápence vyšší rychlostí způsobí značné poškození jeho struktury. Jestliže se po šesti cyklech porovnájí dosažené rovnovážné kapacity s teoretickou hodnotou, vypočtenou dle prvkového složení vzorku, způsobilo 2,5-násobné zrychlení ohřevu ve fluidní vrstvě zhoršení kapacity o 5,4 g.100 g⁻¹ v porovnání s pomaleji temperovanou fixní vrstvou.

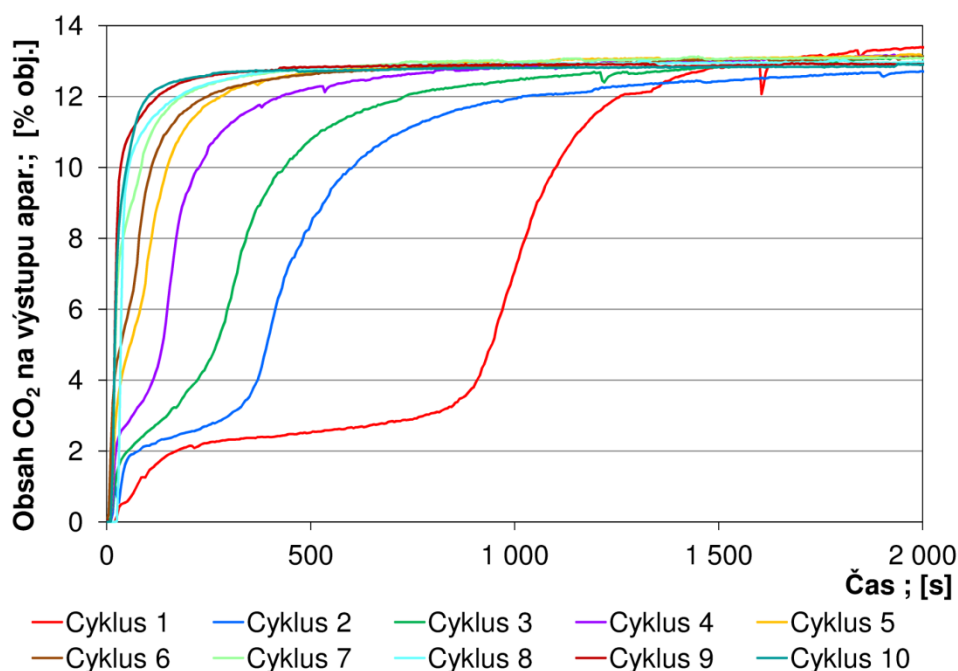
Tabulka 2: Změny sorpčních kapacit v prvních šesti cyklech testů bez přítomnosti SO₂ ve směsi

Číslo cyklu	Rovnovážná kapacita [g.100 g ⁻¹]		
	Pevné lože	Fluidní vrstva	Rozdíl
cyklus 1	37,1	26,0	-11,1
cyklus 2	28,8	25,0	-3,8
cyklus 3	24,3	20,7	-3,6
cyklus 4	20,2	21,3	1,1
cyklus 5	17,7	13,8	-3,9
cyklus 6	15,6	10,2	-5,4
Celkový pokles v cyklech 1 – 6	21,5	15,8	-5,7
Pokles vůči teoretické kapacitě	28,2	33,7	-5,4

Z obrázku 5 je jasně patrné, že velmi účinně lze snižování kapacity potlačit tím, že po provedení kalcinace se materiál ochladí a do vrstvy kalcinátu se zavede přehřátá vodní pára. Efekt je mimořádně účinný, ale přináší s sebou zvýšení nákladů na potřebnou energii. Podrobně byla tato metoda a výsledky příslušných testů popsány ve studii, kterou řešitelský kolektiv projektu NF-CZ08-OV-1-005-2015 publikoval v roce 2016²⁴.

Některé výzkumné týmy přistupují k problematice sintrace jiným způsobem, než je periodická chemická reaktivace materiálu. Zaměřují se na nalezení vhodného aditiva, jež by kromě zmíněné sintrace potlačilo i druhý nežádoucí efekt, jímž je nízká oteřuvzdornost a rozpad cyklicky namáhaného sorbentu. Studií na toto téma byl publikován velký počet, a proto jsou zde zmíněny pouze příklady testovaných aditiv. Úspěšně byly zkoušeny cementy na bázi aluminátů vápenatých²⁷, spinel MgAl₂O₄²⁸, SiO₂²⁹ aj. Jako alternativní postup byla rovněž zkoušena příprava sorbentu kalcinací hořečnatých a vápenatých solí kyseliny d-glukonové a aditivovaného nanočásticemi hliníku³⁰. Velmi dobrých výsledků bylo též dosaženo pomocí CaO modifikovaného ethoxidem titaničitým. Po 30 cyklech zaznamenal referenční neupravený vápenec pokles konverze na cca 15 % výchozího stavu, u aditivovaného sorbentu však poklesla kapacita na cca 45 % výchozího stavu³¹.

Zlepšení vlastností ve všech uvedených případech bylo prokázáno, nicméně za cenu zvýšení nákladů na přípravu materiálu. Tím se poněkud stírá hlavní výhoda vápenců, kterou jsou nízké pořizovací náklady ve srovnání s jinými sorbenty. Otázka finanční rentability byla jedním z faktorů, které vedly autory zde prezentované studie k upřednostnění vápenců v přírodní, nemodifikované podobě.



Obrázek 3: Průnikové křivky vzorku Čertovy schody při fluidním režimu a užití směsi s SO₂

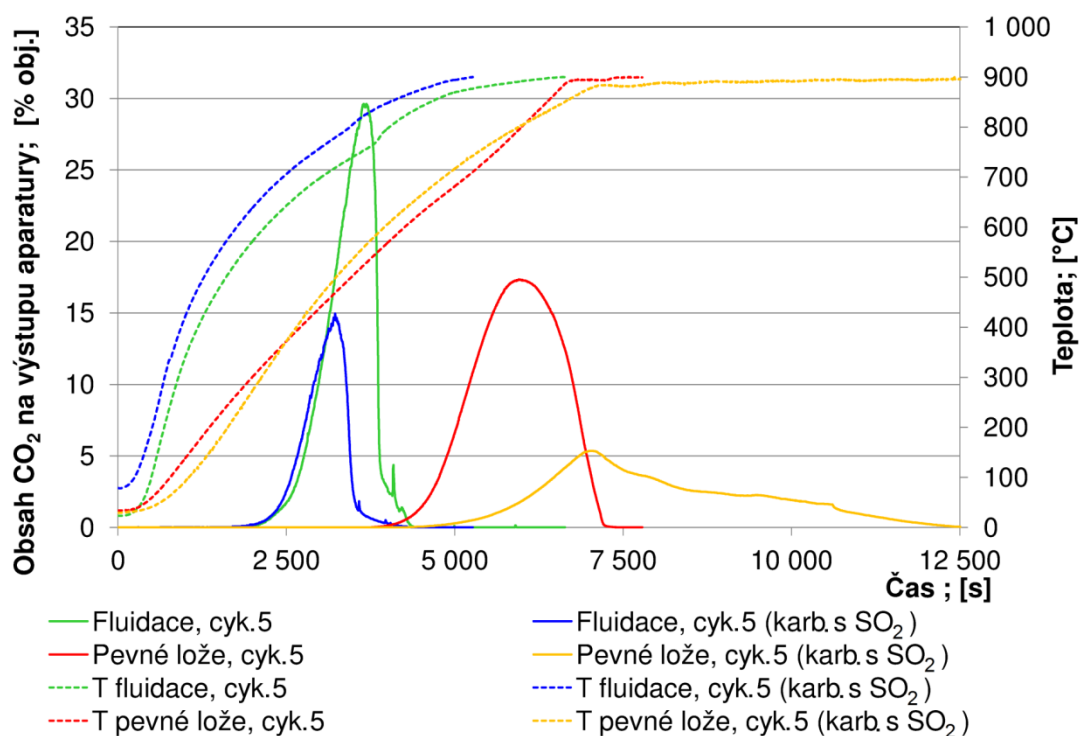
Vliv přítomnosti oxidu siřičitého v simulovaných spalínách

Z výsledků testů je zřejmé, že již relativně nízký obsah (0,3 % mol.) v simulovaných spalínách má velmi negativní vliv na zjištěné kapacity. Toto bylo prokázáno již při předcházejících testech v pevné vrstvě. Úkolem zde prezentované studie pak bylo ověřit, jak se tento efekt projeví v případě použití stejné plynné směsi při fluidní cyklické sorpci. Vizualně je možné porovnat obě série měření na obrázku 5. Tabulka 3 přináší konkrétní číselné hodnoty kapacit, doplněné o rozdíly kalkulované jednak mezi pevným a fluidním ložem a jednak vztažené na teoretickou kapacitu.

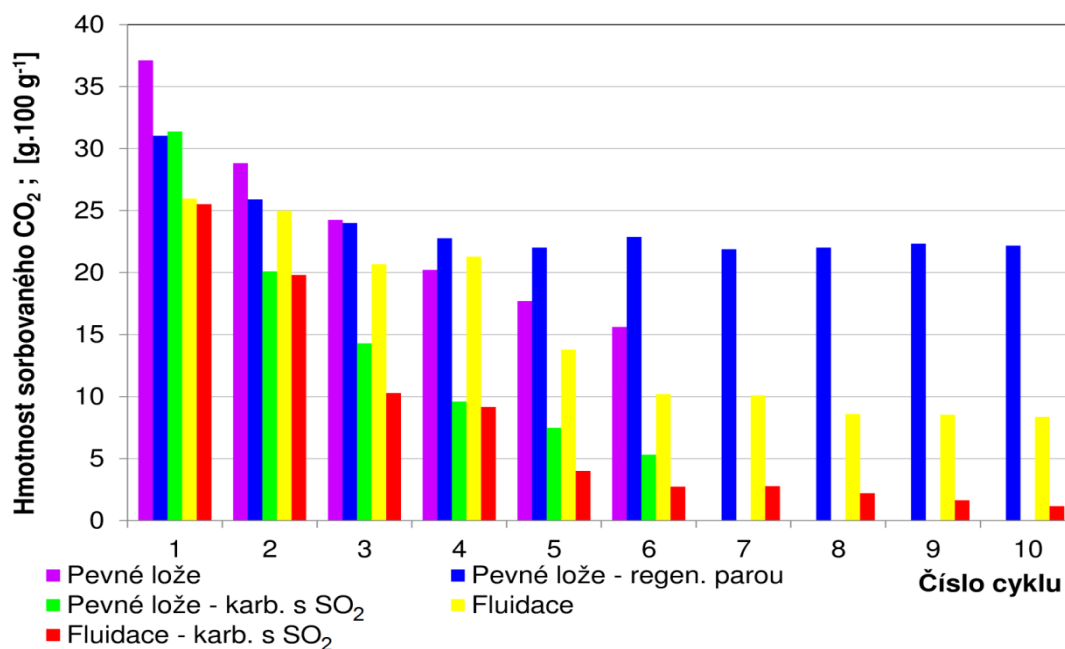
Z poklesu kapacit při fluidním režimu lze dovodit dva závěry. Především dle očekávání se souběh dvou negativních faktorů projevil dalším snížením kapacity při fluidních experimentech. Tento souběh však byl poněkud nižší, než čistě aditivní. V případě zcela aditivního působení (tj. sečtení vlivu SO₂ a vlivu rychlosti ohřevu, proměřených samostatně) by vzorek již po šesti cyklech ve fluidním režimu a za přítomnosti SO₂ neměl vykazovat žádnou sorpční kapacitu. Přesto byla zaznamenána rovnovážná kapacita ve výši 2,7 g.100 g⁻¹. Ani tato hodnota však není uspokojivá a problematice omezování negativního působení SO₂ je třeba se intenzivně věnovat.

Tabulka 3: Změny sorpčních kapacit v prvních šesti cyklech testů s přítomností SO₂ ve směsi

Číslo cyklu	Rovnovážná kapacita; [g.100 g ⁻¹]		
	Pevné lože, přítomnost SO ₂	Fluidní vrstva, přítomnost SO ₂	Rozdíl
cyklus 1	31,4	25,5	-5,9
cyklus 2	20,1	19,8	-0,3
cyklus 3	14,3	10,3	-4,0
cyklus 4	9,6	9,2	-0,4
cyklus 5	7,5	4,0	-3,5
cyklus 6	5,3	2,7	-2,6
Celkový pokles v cyklech 1 – 6	26,1	22,8	-3,3
Pokles vůči teoretické kapacitě	38,5	41,1	-2,6



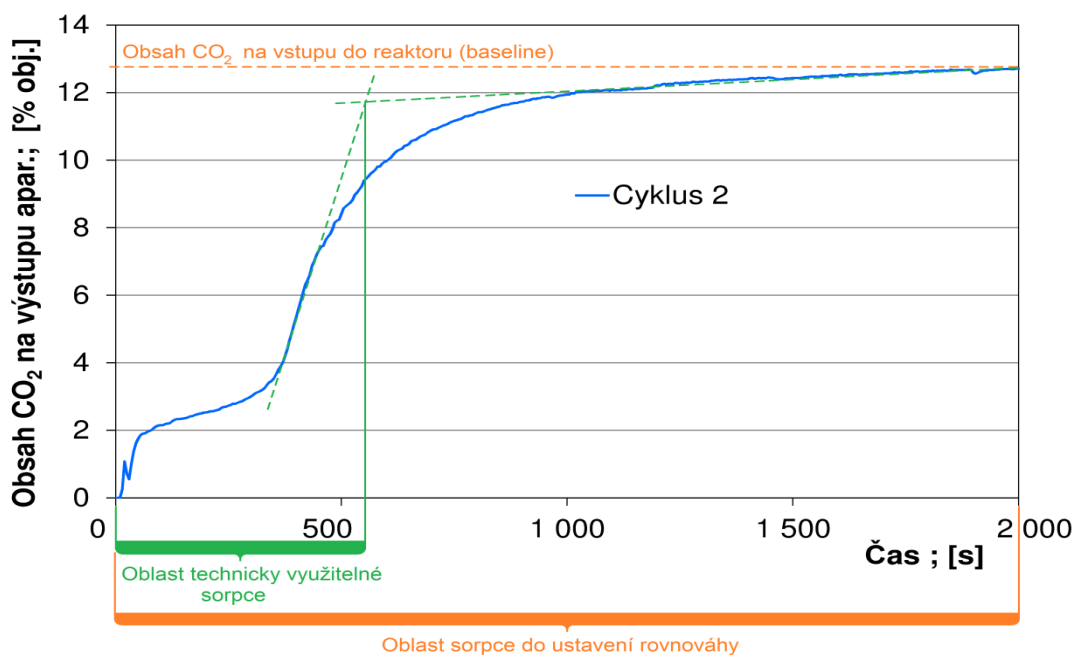
Obrázek 4: Srovnání pátých cyklů kalcinace při různých režimech testů



Obrázek 5: Změny dosahovaných rovnovážných kapacit při různých podmínkách karbonatace

Až dosud byly diskutovány pouze rovnovážné sorpční kapacity. Jednalo se tedy o hodnoty, kalkulované z průnikových křivek měřených až do okamžiku, kdy se koncentrace CO₂ na výstupu z reaktoru vyrovnala koncentraci vstupní a ve vzorku byla ustavena chemická rovnováha.

Pro praktické využití při průmyslovém záchytu ale nelze s takto vysokými kapacitami počítat. V jisté fázi sorpčního procesu se řídicím dějem stává difúze do zrn sorbentu a sorpce poté probíhá pouze velmi malou, prakticky nevyužitelnou rychlostí. Z průnikových křivek lze tento okamžik určit buď graficky, nebo jejich derivováním dle času. Jestliže se od rovnovážné kapacity odečte kapacita, dosahovaná v době, kdy řídicím dějem je difúze, získá se údaj s mnohem větší vypovídací hodnotou pro uvažované praktické nasazení. Příklad grafického určení průmyslově využitelné kapacity je patrný na obrázku 6.



Obrázek 6: Vizualizace rozdílu mezi stanovením rovnovážné využitelné sorpční kapacity (druhý cyklus, fluidní režim, karbonatace směsí s obsahem SO₂)

Závěry

Z popsaných laboratorních testů je patrné, že provádění cyklického vysokoteplotního zachytu CO₂ s použitím fluidního zařízení vede ve srovnání s realizací ve fixní vrstvě k rychlejšímu opotřebením vsázky, projevujícím se výraznějším poklesem výchozích sorpčních kapacit. Důvodem je mnohem progresivnější sintrace materiálu, jejíž podrobné studium je předmětem současně probíhající fáze navazujícího výzkumu. Byl popsán velmi destruktivní efekt oxidu siřičitého na sorpční kapacitu, který se ve zvýšené míře projevuje, je-li sorpce provozována ve fluidní vrstvě. V souladu s dříve prováděnými měřeními je třeba uvést, že měření BET povrchu ani distribuce velikostí pórů, nejsou dostatečným indikátorem předpovídajícím míru poklesu kapacity. Naopak jako velmi průkazná metoda, již je hojně používáno v současně probíhající výzkumné fázi, se ukázalo SEM snímkování částic s vysokým rozlišením. Pro praktické využití metody karbonátové smyčky z dosavadních experimentů vyplývá, že její implementace vyžaduje provést dlouhodobé testy na pilotním zařízení, při nichž budou důkladně ověřeny postupy zamezování sintraci a potlačování vlivu oxidu siřičitého na kapacitu substrátu a kinetiku procesu.

Poděkování

Financování výzkumu bylo podpořeno grantem z Norska, č. projektu: NF-CZ08-OV-1-005-2015.

Literatura

1. Staf M.: Paliva 1, 33 (2017).
2. <http://scrippsco2.ucsd.edu/data/mlo>, staženo 1. srpna 2016.
3. <http://www.esf.org/index.php?id=855>, staženo 1. srpna 2016.
4. Stainforth D. A., Aina T., Christensen C., Collins M., Faull N., Frame D. J., Kettleborough J. A., Knight S., Martin A., Murphy J. M., Piani C., Sexton D., Smith L. A., Spicer R. A., Thorpe A. J., Allen M. R.: Nature 433, 403 (2005).
5. Salinas C. X., Mendieta J.: Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change 5, 551 (2013).
6. Armah F. A., Odoi J. O., Yengoh G. T., Obiri S., Yawson D. O., Afrifa E. K. A.: Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change 3, 291 (2011).
7. Misra A. K.: Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change 5, 673 (2013).
8. Kirch W., Menne B., Bertolini R. (Eds.): *Extreme Weather Events and Public Health Responses*. Springer-Verlag, Heidelberg 2005.
9. Powell J. P., Reinhard S.: Weather and Climate Extremes 12, 69 (2016).
10. Lelieveld J., Proestos Y., Hadjinicolaou P., Tanarhte M., Tyrllis E., Zittis G.: Climatic Change 1, 245 (2016).
11. Spigarelli B. P., Kawatra S. K.: Journal of CO₂ Utilization 1, 69 (2013).
12. Borgwardt H. R.: Chem. Eng. Sci. 44, 53 (1989).
13. Fennell P. S., Pacciani R., Dennis J. S., Davidson J. F., Hayhurst A. N.: Energy Fuels 21, 2072 (2007).
14. Chen H., Zhao C., Yang Y., Zhang P.: Applied Energy 91, 334 (2012).
15. Jia L., Hughes R., Lu D., Anthony E. J., Lau I.: Ind. Eng. Chem. Res. 46, 5199 (2007).
16. Li L., King D. L., Nie Z., Li X. S., Howard C.: Energy Fuels 24, 3698 (2010).
17. Reddy E. P., Smirniotis P. G.: J. Phys. Chem. B 108, 7794 (2004).
18. Ströhle J., Lasheras A., Galloy A., Epple B.: Chem. Eng. Technol. 3, 435 (2009).
19. Ströhle J., Galloy A., Epple B.: Energy Procedia 1, 1313 (2009).
20. Kremer J., Galloy A., Ströhle J., Epple B.: Chem. Eng. Technol. 9, 1518 (2013).
21. Ströhle J., Junk M., Kremer J., Galloy A., Epple B.: Fuel 127, 13 (2014).
22. Hawthorne C., Dieter H., Bidwe A., Schuster A., Scheffknecht G., Unterberger S., Käß M.: Energy Procedia 4, 441 (2011).
23. Arias B., Diego M. E., Abanades J. C., Lorenzo M., Diaz L., Martínez D., Alvarez J., Sánchez-Biezma A.: Int. J. Greenhouse Gas Control 18, 237 (2013).

24. Staf M., Vrbová V., Jílková L., Miklová B.: Paliva 2, 67 (2016).
25. Ciahotný K., Staf M., Hlinčík T., Vrbová V., Jílková J., Randáková S.: Paliva 3, 84 (2015).
26. Vejvoda J., Buryan P., Chalupa P.: *Objasnění příčin překračování emisního limitu pro oxid siřičitý na kotlích K4 a K5 o výkonu 356 t.h⁻¹*. VŠCHT Praha, Praha 2004.
27. Manovic V., Anthony E. J.: Environ. Sci. Technol. 43, 7117 (2009).
28. Li L., King D. L., Nie Z., Li X. S., Howard, C.: Energy Fuels 24, 3698 (2010).
29. Lu H., Reddy E. P., Smirniotis P. G.: Ind. Eng. Chem. Res. 45, 3944 (2006).
30. Liu W., Feng B., Wu Y., Wang G., Barry J., da Costa J. C. D.: Environ. Sci. Technol. 44, 3093 (2010).
31. Vieille L., Govin A., Grosseau P.: Powder Technology 228, 319 (2012).

Testing of high temperature CO₂ sorption in the laboratory fluidised bed apparatus

Marek STAF, Karel CIAHOTNÝ

University of Chemistry and Technology, Prague, Department of Gaseous and Solid Fuels and Air Protection.

Summary

The paper summarizes current results of research concerned with regenerative method for carbon dioxide capture, so-called carbonate loop. Under laboratory conditions, the processes of cyclically repeated decarbonations and carbonations were compared both for a fixed bed and the fluidized bed reactor. Comparative tests were evaluated with respect to several aspects that are important for further industrial implementation of this method. It has been shown that changes in capacity as well as changes in the kinetics of the process depend on the conditions of sorption and desorption process. Experiments in the apparatus with the fixed bed and the fluidized bed of sorbent were performed with samples of the identical limestone and using the same model gas mixtures so that the results were comparable. The main importance of the tests was investigation of the two factors, influencing the changes in sorption capacities, namely: the presence or absence of sulphur dioxide during the carbonation step and different heating rate of the sample in the fixed bed and during fluidisation.

Keywords: carbon dioxide, high temperature sorption, capacity, regeneration, fluidised bed.

Jak ovlivňují socio-demografické proměnné produkci tříděného sběru komunálního odpadu? Případová studie České republiky

Kristýna RYBOVÁ

Katedra demografie a geodemografie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 6, 128 43 Praha,
e-mail: k.rybova@gmail.com

Souhrn

Socio-demografické změny, které v současnosti v České republice stejně jako v dalších vyspělých zemích probíhají, ovlivňují celou řadu oblastí života společnosti, včetně praktických otázek odpadového hospodářství. Tento článek se zaměřuje na vztah socio-demografických charakteristik obyvatel v obcích a produkce odděleně sbíraných složek komunálního odpadu. Za tímto účelem bylo vybráno 13 proměnných popisujících obyvatelstvo, domácnosti a bydlení v 4 897 českých obcích, které mohou mít dle zahraničních zkušeností vliv na produkci odděleně sbíraných složek odpadu. Data byla analyzována s pomocí vícerozměrné lineární regrese. Ačkoli výsledný model vysvětluje pouze 9 %, je statisticky významný a naznačuje, že socio-demografické proměnné mohou přispět k vysvětlení produkce tříděných složek komunálního odpadu. Významnými proměnnými z tohoto pohledu jsou průměrná velikost domácností, podíl osob s vysokoškolským vzděláním, podíl rodinných domů, parita kupní síly, podíl osob zaměstnaných v zemědělství a index maskulinity.

Klíčová slova: Socio-demografický vývoj, odděleně sbírané složky odpadu, průměrná velikost domácností, vícerozměrná lineární regrese

Úvod

Významné změny v parametrech demografické reprodukce jsou v současnosti velmi diskutovaným fenoménem. Již v průběhu 20. století docházelo v důsledku snižování plodnosti a zvyšování naděje dožití ve většině vyspělých zemí k narůstání průměrného věku obyvatelstva a také k absolutnímu i relativnímu zvyšování počtu osob v důchodovém věku v populaci, a to doposud především na úkor osob v dětském věku, jejichž absolutní i relativní zastoupení v populaci klesá.

Pokračování nastoupených trendů lze očekávat i v průběhu 21. století. Do důchodového věku se začínají dostávat silné ročníky narozené v letech po skončení 2. světové války, které nebudou v populaci dostatečně nahrazovány mladšími ročníky vstupujícími do ekonomicky aktivního věku. Zároveň bude celkově klesat i podíl osob v ekonomicky aktivním věku.

Dlouhodobě je možné pozorovat také změny ve velikosti a struktuře domácností. Zatímco absolutní počet domácností průběžně narůstá, klesá jejich průměrná velikost. Podle výsledků Sčítání lidu, domů a bytů 2001 se v České republice poprvé staly nejčastějším typem domácností domácnosti jednotlivců¹. Výsledky Sčítání lidu, domů a bytů 2011 pak pokračování tohoto trendu potvrzují a domácnosti jednotlivců již tvoří téměř třetinu všech hospodařících domácností. Zastoupení domácností jednotlivců roste téměř ve všech věkových skupinách, ale nejvýrazněji rostou počty jednočlenných domácností u osob v nejvyšší věkové skupině². Zároveň se zvyšuje i počet neúplných domácností.

Nastoupený demografický vývoj na celostátní i regionální úrovni významně ovlivňuje celou řadu dalších oblastí fungování společnosti. Ať už se jedná o nabídku pracovní síly, veřejné rozpočty, zdravotnické i sociální služby a také infrastrukturu³. Současný socio-demografický vývoj výrazně ovlivňuje také poskytování řady environmentálních služeb na lokální úrovni včetně odpadového hospodářství. Domácnosti a chování jejich členů totiž spoluurčují produkci komunálního odpadu, nakládání s komunálním odpadem (včetně recyklace) a efektivitu poplatkových systémů. Environmentálně orientované chování (včetně chování v oblasti recyklace) je samozřejmě více či méně

ovlivněno také řadou dalších vnitřních i vnějších faktorů. Pro lepší pochopení celé problematiky je nutné analyzovat a pokud možno názorně kvantifikovat konkrétní vliv jednotlivých faktorů.

Vztah mezi socio-demografickými charakteristikami obyvatelstva a domácností na jedné straně a odpadovým hospodářstvím, respektive tříděním komunálního odpadu na straně druhé byl již zkoumán v řadě zahraničních studií, které často dospívají k protikladným závěrům, zda vůbec, případně jakou roli demografie hraje při vysvětlení produkce komunálního odpadu a zvláště produkce tříděného sběru komunálního odpadu. Ze zahraničních výsledků se zdá, že nejvýznamnějšími socio-demografickými faktory jsou v tomto ohledu průměrná velikost domácností, věk, pohlaví a ukončené vzdělání. Pro specifické podmínky České republiky je zatím obdobných analýz málo, a to i přes to, že socio-demografický vývoj od začátku 90. let probíhá velmi dynamicky a podobný vývoj lze očekávat i do budoucnosti. Podstatně větší pozornost byla v české odborné literatuře věnována vztahu odpadového hospodářství a situačních charakteristik, jako je např. nastavení poplatkových systémů⁴, způsob sběru odpadu⁵, vliv docházkové vzdálenosti ke sběrným místům apod. Zatímco faktory, které se týkají přímo osob produkujících komunální odpad, jsou studovány spíše okrajově.

Ve vztahu průměrné velikosti domácností k míře recyklace je situace nejednoznačná. Žádný statisticky významný vztah mezi těmito charakteristikami nebyl zjištěn dle Terry⁶ a Martin et al.⁷. Abbott et al.⁸ odhalili pozitivní vztah mezi velikostí domácností a mírou recyklace pouze v případě biologického odpadu, u všech ostatních tříděných složek odpadu nebyl vztah významný. Statisticky významný pozitivní vliv velikosti domácnosti na míru recyklace odhalila studie Jenkins et al.⁹ i D'Elia¹⁰, to by znamenalo, že větší domácnosti v průměru více třídí než domácnosti s menším počtem členů.

Sidique et al.¹¹ odhalili pozitivní vztah mezi mírou recyklace a věkem. Jeho závěry podporují i výsledky publikované Kipperbergem¹², podle kterých má věk signifikantní vliv na třídění papíru, skla a kovů. Vysvětlení tohoto závěru není jednoznačné. Na jednu stranu jsou starší lidé pravděpodobně na třídění méně zvyklí, na druhou stranu ale jsou s jejich časem spojeny nižší náklady obětované příležitosti než v případě mladých lidí¹³. Třídění odpadu je často poměrně časově náročné, proto se osoby s vysokými náklady obětované příležitosti mohou rozhodnout, zda svůj čas chtějí věnovat jiným aktivitám. To dokládá i studie Sterner, Bartelings¹⁴, podle které v případě, že je třídění časově náročné, lidé jsou méně ochotni se mu věnovat a produkují více smíšeného odpadu. Terry⁶ zjistil pozitivní vztah mezi mírou recyklace a zastoupením obyvatel ve věku 25 – 44 let. Naopak žádný vliv věku na recyklační chování nepozorovali autoři dalších studií, např. D'Elia¹⁰ a Hage, Söderholm¹⁵. Podle Sterner, Bartelings¹⁴ nehraje věk významnou roli při rozhodování obyvatel, zda kompostovat bioodpad nebo ne.

Další analyzovanou demografickou charakteristikou bývá v některých případech pohlaví. Tuto proměnnou analyzovala na úrovni domácností studie D'Elia¹⁰ a na úrovni obcí Hage, Söderholm¹⁵. Ani jedna z těchto studií neuvádí žádný signifikantní vztah pohlaví a množství produkovaného komunálního odpadu. V metaanalýze dalších studií tento závěr podporuje i Schultz¹⁶.

Je možné, že s chováním domácností ve vztahu k produkci odpadu nesouvisí primárně pohlaví členů domácnosti ale to, zda některý z jejích členů tráví velkou část svého času v domácnosti. V domácnosti zůstávají častěji ženy. Bach et al.¹⁷ dokládá, že obce s vysokým podílem osob v domácnosti v populaci produkují v průměru statisticky významně méně odpadu papíru. Osoba v domácnosti je v této studii definována jako muž nebo žena, která vykonává domácí práce pro svou rodinu bez nároku na plat¹⁷. Autoři však nepředpokládají přímou kauzalitu, podíl osob v domácnosti pravděpodobně slouží jako indikátor pro sociální strukturu dané obce. Podobně dokázali Sterner, Bartelings¹⁴, že v domácnostech, kde je alespoň část dne některý z jejích členů přítomen v bytě, je vyšší míra kompostování bioodpadu a tyto domácnosti produkují také méně odpadu.

Sidique et al.¹¹ dokázali, že čím vyšší je podíl obyvatel v obci, kteří studovali alespoň 4 roky na vysoké škole, tím vyšší je míra recyklace komunálního odpadu. Uvedený závěr potvrzují i výsledky studie Miller et al.¹⁸: pokud podíl obyvatel starších 25 let s bakalářským nebo vyšším vzděláním vzroste o 1 %, zvýší se množství separovaně sebraných tříděných složek komunálního odpadu o 0,7 %. Na úrovni domácností dospěli ke stejnému závěru i Jenkins et al.⁹, a to že výše vzdělání u osoby s nejvyšším dosaženým vzděláním v domácnosti má signifikantní, i když malý vliv na míru recyklace. Pokud se úroveň vzdělání u této osoby zvýší ze vzdělání středoškolského na vysokoškolské, vzroste pravděpodobnost, že domácnost bude třídít více než 95 % produkovaného hliníkového odpadu o 0,1 %,

v případě papíru o 1,5 %. Opačný statisticky významný vztah však prezentuje studie Hage, Söderholm¹⁵, podle jejích výsledků v analyzovaném souboru naopak s rostoucí úrovní vzdělání klesá míra recyklace plastů. Autoři tuto skutečnost vysvětlují vyššími náklady obětované příležitosti v případě domácností s vyšším vzděláním. Žádný vliv vzdělání na míru recyklace nezjistili Šauer et al.¹⁹.

Při vysvětlení produkce komunálního odpadu a úrovně třídění odpadu může určitou roli hrát také přítomnost závislých dětí v domácnosti. Situace však není jednoznačná. Martin et al.⁷ dospěli k závěru, že domácnosti osob ve středním věku se závislými dětmi třídí častěji než domácnosti mladších osob bez ohledu na to, zda mají nebo nemají děti. Žádný vztah mezi množstvím tříděného odpadu a počtem závislých dětí v domácnosti neodhalil D'Elia¹⁰.

Vztah hustoty osídlení a míry třídění odpadu zkoumal ve své studii Kipperberg¹², který dospěl k závěru, že hustota osídlení má statisticky významný záporný vliv na třídění kovů, plastu a bioodpadu. Hage, Söderholm¹⁵ jeho závěr potvrdili pro Švédsko na příkladu plastů, když konstatovali, že osoby v hustěji osídlených velkých městech třídí v průměru o 530 g plastových odpadů ročně méně než obyvatelé menších měst. Pro potřeby své studie definovali Hage, Söderholm¹⁵ velké město jako město s hustotou osídlení rovnou nebo vyšší než 800 obyvatel na km² v roce 2002. Žádný signifikantní vztah mezi hustotou osídlení a mírou recyklace neodhalil Sidique et al.¹¹.

Vztah mezi příjmem domácností a tříděním odpadu je rovněž nejednoznačný. Pozitivní, ale nesignifikantní vztah mezi výší příjmu a mírou recyklace prokázal Terry⁶, signifikantní vztah vyšel ve studii Jenkins et al.⁹ pouze v případě třídění papíru. K opačnému závěru dospěli Sidique et al.¹¹, odhadli pro Minnesotu, že při nárůstu příjmu o 1000 \$ na osobu ročně klesne míra recyklace o 0,2 procentního bodu. Žádný nebo velmi slabý vztah mezi příjmem a mírou recyklace nepozorovali Abbott et al.⁸, Hage, Söderholm¹⁵, Mazzanti et al.¹³ a Hockett et al.²⁰.

Pro analýzu vztahu mezi socio-demografickými charakteristikami a tříděním odpadu lze použít jednorozměrné i vícerozměrné statistické metody, jako je například korelační analýza (např. Dennison et al.²¹), jednoduchá regresní analýza (mimo jiné ve studii Beigl et al.²²), analýza časových řad nebo input-output analýza. Nejčastěji využívanou metodou je však vícerozměrná regrese, kterou použili např. Beigl et al.²², Hage a Söderholm¹⁵, Johnstone a Labonne²³, Lebersorger a Beigl²⁴ nebo Sterner a Bartelings¹⁴.

Hlavním cílem předkládaného článku je přiblížit, jaký vliv mají na sběr tříděného odpadu socio-demografické charakteristiky populace a jaký trend lze vzhledem k očekávanému demografickému vývoji předpokládat do budoucnosti. Za tímto účelem byly pro analýzu na úrovni českých obcí použity podobné proměnné i statistické metody, které byly zmíněny v citovaných studiích. Kromě toho jsme ke zmíněným proměnným přidali také několik jiných, jako např. podíl osob zaměstnaných v zemědělství, protože vzhledem k velmi rozdrobené sídelní struktuře v České republice můžeme předpokládat, že zejména v malých obcích může jistou roli hrát i takováto proměnná.

Článek se skládá ze 4 částí, po seznámení se se současným stavem poznání navazuje v experimentální části představení konstruovaného regresního modelu, který se snaží vysvětlit rozdíly v produkci tříděného sběru komunálního odpadu. Získané výsledky jsou následně představeny a diskutovány se zahraniční literaturou.

Experimentální část

Pro vytvoření databáze proměnných na základě rešerše zahraniční literatury a dat, která jsou v České republice dostupná na úrovni obcí, bylo nutné propojit dva datové zdroje – první zdroj pro informace k socio-demografickým charakteristikám obyvatel v obcích a druhý k produkci tříděného sběru komunálního odpadu. Údaje získané z obou zdrojů musí být dostupné pro stejné územní jednotky a pro stejný rok, aby bylo možné je propojit a využít pro další analýzu.

Vzhledem k tomu, že jsme se snažili použít srovnatelné socio-demografické proměnné jako ve výše zmíněných studiích (např. průměrná velikost domácností nebo vzdělanostní struktura obyvatelstva), které nejsou na úrovni obcí v České republice předmětem běžné statistiky obyvatelstva sledované Českým statistickým úřadem nebo jinou institucí, bylo nutné vyjít z výsledků sčítání lidu, domů a bytů,

kteřé na našem území probíhá pouze jednou za deset let. Pro analýzu proto byly využity výsledky z posledního sčítání, které bylo uskutečněno v roce 2011.

Data k produkci tříděného sběru odpadu byla čerpána z databáze Informační systém odpadového hospodářství (ISOH). Obce stejně jako ostatní původci odpadu jsou povinny hlásit údaje do systému ISOH, pokud jejich roční produkce nebo nakládání s odpady přesáhne zákonem stanovený limit 100 kg nebezpečného nebo 100 tun ostatního odpadu²⁵. Díky takto nastavené hranici pro původce nemá část českých obcí ohlašovací povinnost. Pro srovnatelnost dat o produkci odpadu se socio-demografickými daty byly použity údaje za rok 2011. V tomto roce nehlásila údaje do databáze ISOH 4 % obcí, vzhledem k tomu, že se však jedná o obce s malým počtem obyvatel, nebyla hlášena produkce odpadu za 1 % obyvatel České republiky.

Pro vysvětlení produkce tříděného sběru komunálního odpadu byly zvoleny následující nezávislé proměnné:

- průměrná velikost domácností v obci,
- podíl domácností se závislými dětmi (v %),
- podíl obyvatel se středoškolským vzděláním (SŠ) z obyvatel starších 15 let v obci (v %),
- podíl obyvatel s vysokoškolským vzděláním (VŠ) z obyvatel starších 15 let v obci (v %),
- podíl rodinných domů na celkovém počtu obydlených domů v obci (v %),
- podíl bytů s kotlem na pevná paliva na celkovém počtu bytů v obci (v %),
- podíl obyvatel ve věku 65 a více let na celkovém počtu obyvatel v obci (v %),
- mediánový věk,
- index maskulinity - index maskulinity byl vypočten jako počet mužů na 100 žen v populaci dané obce,
- podíl nezaměstnaných osob v obci (v %),
- hustota osídlení (v obyvatelích na km²),
- parita kupní síly (v €),
- podíl osob zaměstnaných v zemědělství na celkovém počtu ekonomicky aktivních obyvatel v obci (v %).

Jako závisle proměnná byla použita celková produkce odděleně sbíraných složek v kilogramech na osobu. Odděleně sbíraný odpad byl vypočten jako součet produkce odděleně sbíraného papíru, plastu a skla v podskupinách 15 01 a 20 01 Katalogu odpadů. Celková produkce v obci pak byla vydělena počtem obyvatel a přepočtena na osobu, aby byl odstraněn vliv různé populační velikosti obcí.

Vlastní analýza se potom skládala z průzkumové analýzy dat a vícenásobné regresní analýzy dat na obecní úrovni pro rok 2011. Všechny výpočty byly provedeny v programu IBM SPSS Statistics 20.

Cílem průzkumové analýzy dat byl základní popis údajů a kontrola předpokladů pro regresní analýzu. Z další analýzy byla vyjmuta odlehlá pozorování, která se liší o více než trojnásobek směrodatné odchylky od průměru. Závislá proměnná má normální rozložení. Předpoklady pro lineární regresi (linearita vztahu mezi závislou a nezávislými proměnnými, homoskedasticita, multikolinearita a normalita rozdělení reziduí).

Po odstranění odlehlých pozorování a obcí, které do systému ISOH svou produkci odpadu nehlásily vůbec nebo nahlásily nulovou produkci ve všech sčítaných podskupinách 15 01 a 20 01, znázorňuje výsledný počet pozorování a průměrnou produkci odděleně sbíraného odpadu tabulka 1.

Výsledný model byl počítán pro 4 897 obcí, což je více než 80 % českých obcí. Průměrná produkce odděleně sbíraných složek komunálního odpadu v roce 2011 v těchto obcích byla 35 kg na osobu. Z tabulky je také patrné, že v produkci tohoto odpadu jsou mezi obcemi výrazné rozdíly. Tyto rozdíly se dále pokusíme vysvětlit pomocí rozdílné socio-demografické situace jednotlivých obcí.

Tabulka 1: Deskriptivní statistika pro odděleně sbírané složky komunálního odpadu v obcích České republiky v roce 2011

Produkce odpadu	Počet pozorování	Minimum	Dolní kvartil	Horní kvartil	Maximum	Průměr	Medián	Směrodatná odchylka
V kg/osoba	4897	2,0	23,2	44,2	124,7	35,1	32,0	17,9

Zdroj: ISOH, 2016

Při výpočtu vícerozměrné lineární regrese byla využita metoda Stepwise, která do modelu postupně přidává pouze ty proměnné, které statisticky významně přispívají k podílu modelem vysvětlené variability.

Výsledky a diskuse

Výsledný regresní model je znázorněn v tabulce 2. Tabulka obsahuje odhady regresních koeficientů a jejich statistickou významnost, vybrány jsou zde pouze ty proměnné, které statisticky významně přispívají k vysvětlení meziobecní variability. Z výsledků je patrné, že ne všechny navržené vysvětlující proměnné mají statisticky významný vztah k produkci odděleně sbíraných odpadů v českých obcích. Z 13 navržených proměnných je významných pouze 6, a to průměrná velikost domácností, podíl osob s vysokoškolským vzděláním, podíl rodinných domů, parita kupní síly, podíl osob zaměstnaných v zemědělství na 1% hladině významnosti a na 5% hladině významnosti potom také index maskulinity. Celkově je tento model statisticky významný, ačkoli vysvětluje pouze necelých 9 % celkové meziobecní variability v produkci tříděného sběru odpadu.

Tabulka 2: Regresní model pro produkci tříděného sběru komunálního odpadu (kg/osoba), 2011

	Beta
Konstanta	46,900
Průměrná velikost domácností	-10,801***
Podíl osob s VŠ vzděláním	0,456***
Podíl rodinných domů	-0,130***
Parita kupní síly	0,004***
Podíl osob zaměstnaných v zemědělství	0,313***
Index maskulinity	-0,030**
Počet pozorování	4897
R ²	0,087
Adj. R ²	0,086

*** pro statisticky významný výsledek na hladině 1 %, ** pro 5 %

Nejvíce ovlivňuje produkci tříděného sběru odpadu průměrná velikost domácností. Pokud se domácnost zvětší o jednoho člena, průměrná produkce odpadu na osobu klesne téměř o 11 kilogramů. Větší domácnosti tedy produkují v průměru méně odpadu na jednu osobu. Samozřejmě to může být způsobeno menším tříděním, ale tento vztah se ukazuje i obecně u celkové produkce odpadu²².

Domácnosti často některé výrobky spotřebovávají bez ohledu na svou velikost, např. potraviny, noviny, obaly i řadu spotřebního zboží^{21,23,24}. Poznatky o vztahu mezi produkcí odděleně sbíraných složek komunálního odpadu a velikostí domácností jsou důležité pro zástupce měst při nastavení velikosti kontejnerů na tříděný odpad. Význam tohoto vztahu dále poroste se zmenšující se velikostí domácností, které však budou v průměru na jednoho člena produkovat větší množství odpadu

Nižší produkce odděleně sbíraných složek odpadu je zároveň také v obcích s vyšším podílem rodinných domů a s vyšším zastoupením mužů v populaci. Naopak větší produkce odděleně sbíraných složek odpadu je v obcích s vyšším podílem osob s vysokoškolským vzděláním, s vyšším podílem osob

zaměstnaných v zemědělství a také s vyšší paritou kupní síly. V souladu s výsledky D'Elia¹⁰ nebo Hage, Söderholm¹⁵ nevyšel významný vliv věku na produkci odděleně sbíraných složek odpadu. Nepodařilo se tedy prokázat, že mladší lidé třídí více než lidé starší.

V souladu s Sidique et al.¹¹, Miller et al.¹⁸ a Jenkins et al.⁹ byl potvrzen vztah mezi vzděláním a recyklací odpadu. Pokud se podíl vysokoškolsky vzdělaných obyvatel v obci zvýší o 1 %, zvýší se průměrná produkce odděleně sbíraných složek na jednu osobu o 0,5 kilogramů. Na tomto místě je nutné upozornit na fakt, že pozitivní vztah mezi zastoupením osob s vysokoškolským vzděláním v obci a produkcí tříděného sběru komunálního odpadu nutně neznamená, že by tato skupina obyvatel vykazovala vyšší míru ekologického chování. Vzhledem k tomu, že jde často o osoby s vyšším příjmem a vyšší životní úrovní, dokládají výsledky některých zahraničních studií, že právě vysokoškoláci produkují i více komunálního odpadu celkem²⁶. Zajímavé však je, že u nižšího než vysokoškolského vzdělání nebyl žádný statisticky významný vztah pozorován. Zároveň byly potvrzeny závěry Schultze et al.¹⁶, že recyklační chování je typičtější pro ženy než pro muže, ačkoli vztah není většinou statisticky významný, tzn. v našem případě v obcích s nižším indexem maskulinity je shromážděn vyšší objem recyklovatelného odpadu.

Poměrně překvapivý je výsledek v případě podílu rodinných domů v obci, který naznačuje nižší míru třídění v obcích s vyšším podílem rodinných domů. Obce s vyšším podílem rodinných domů mají většinou nižší hustotu osídlení, takže by bylo možné předpokládat, že je v nich míra recyklace vyšší^{12,15}. Obyvatelé rodinných domů mají zároveň více prostoru na umístění sběrných nádob na oddělený sběr na svém pozemku, což by také naznačovalo vyšší míru třídění. Na druhou stranu je více rodinných domů také na vesnicích, kde může být větší docházková vzdálenost ke sběrným místům.

Větší množství odděleného sběru produkují také osoby pracující v zemědělství a osoby z bohatších obcí. Parita kupní síly jistě souvisí s výší vzdělání, protože vysokoškolsky vzdělaní lidé mají v průměru i vyšší příjem a proto lze předpokládat i vyšší paritu kupní síly. U osob pracujících v zemědělství jsme předpokládali spíše nižší množství produkovaného tříděného odpadu, protože vzhledem k charakteru svého zaměstnání mohou část především potravin získávat přímo v zaměstnání a většinou bez obalů.

Závěry

Cílem předkládaného článku bylo zhodnotit vliv socio-demografických charakteristik na produkci odděleně sbíraných složek komunálního odpadu a jaké trendy lze očekávat vzhledem k dalšímu demografickému vývoji. Vzhledem k tomu, že v České republice nemáme k dispozici data na úrovni jednotlivců nebo domácností, byla analýza prováděna pro obce. Tento přístup samozřejmě vede k určitým zjednodušením při posuzování chování obyvatel v oblasti environmentálního chování, ale je to v tomto případě jediná varianta umožňující statistickou analýzu a byla již využita v řadě dalších vědeckých studií^{15,22,24}.

Na základě rešeršovaných studií jsme vytvořili soubor 13 socio-demografických proměnných, které by mohly přispět k vysvětlení meziobecní variability v produkci odděleně sbíraných složek komunálního odpadu. Pro analýzu jsme využili metodu vícerozměrné lineární regrese^{14,15,22,23,24}. Výsledný model vysvětluje necelých 9 % meziobecní variability v produkci tříděného sběru. To znamená, že musí existovat ještě další faktory, které mají na produkci analyzovaných druhů odpadu větší vliv (např. ekonomické a politické nástroje, vnitřní přesvědčení) a je díky nim tedy možné vysvětlit značné rozdíly v produkci tříděného sběru komunálního odpadu mezi obcemi. Zároveň je však vliv socio-demografických charakteristik statisticky významný a nelze ho proto opomíjet.

Ze 13 analyzovaných nezávislých proměnných bylo statisticky významných 6: průměrná velikost domácností, podíl osob s vysokoškolským vzděláním, podíl rodinných domů, parita kupní síly, podíl osob zaměstnaných v zemědělství a index maskulinity. Nebylo potvrzeno, že by na produkci tříděného sběru odpadu měl vliv věk.

V souladu se zahraničními studiemi je nejvýznamnější socio-demografickou proměnnou průměrná velikost domácností^{21,22,23,24}, s rostoucí velikostí domácností klesá průměrná produkce odpadu na osobu.

Již v současnosti pozorujeme v české společnosti zmenšování průměrné velikosti domácností a nárůst počtu domácností jednotlivců, pokračování tohoto trendu lze očekávat i do budoucna.

Ke změnám dochází i v případě dalších proměnných, které přispívají k vyšší produkci odděleného sběru komunálního odpadu, a to v případě podílu vysokoškolsky vzdělaných osob a parity kupní síly. Oba tyto ukazatele v Česku pozvolna narůstají. Pro odpadové hospodářství, včetně produkce tříděného sběru komunálního odpadu, tak tento dlouhodobý trend může znamenat nárůst průměrné produkce odpadu na osobu a vzhledem k tomu, že v nejbližších letech by nemělo docházet k úbytku počtu obyvatel, může docházet i k celkovému nárůstu objemu produkovaného odpadu. Naopak poměrně stabilní jsou ty proměnné, které jsou asociovány s nižší produkcí odděleně sbíraných složek odpadu (podíl rodinných domů a index maskulinity). Ačkoli se výstavba rodinných domů rozšiřuje, v celkovém měřítku není tento vývoj tak významný. Z hlediska socio-demografického vývoje tedy převládají spíše trendy, které mohou přispět k dalšímu růstu objemu tříděného sběru.

Celkově lze shrnout, že v českých podmínkách mají socio-demografické proměnné statisticky významný vliv na produkci odděleně sbíraných složek odpadu, ačkoli ve srovnání se zahraničními studiemi je vysvětlená část meziobecní variability spíše malá. Větší vliv v České republice tedy hrají jiné faktory v rámci organizace a logistiky odpadového hospodářství. Výsledky předkládané analýzy tak ukazují, že by bylo vhodné přidat do modelu další nezávislé proměnné, případně zaměřit se např. na regionální analýzy produkce odpadu.

Poděkování

Článek vznikl v rámci projektu Grantové agentury České republiky č. 16-14409 „Vliv demografického vývoje a 'výtěšňovacího efektu' na poplatkovou politiku obcí v odpadovém hospodářství“.

Literatura

1. Český statistický úřad. Sčítání lidu, domů a bytů 2001 – domácnosti: Česká republika. Praha: Český statistický úřad, 2003, 225 s. Obyvatelstvo, 4106-02. ISBN 80-7223-895-7.
2. Český statistický úřad. *Analýza Domácnosti jednotlivců*. Praha: Český statistický úřad. Dostupný z [www: http://www.czso.cz/csu/2014edicniplan.nsf/t/9F0034FBAA/\\$File/170226-14.pdf](http://www.czso.cz/csu/2014edicniplan.nsf/t/9F0034FBAA/$File/170226-14.pdf) [cit. 2014-24-06].
3. Ferry, M.; Vironen, H. 2011. Dealing with Demographic Change: Regional Policy Responses. *Geopolitics, History, and International Relations*. 2011, vol. 3, issue 1, s. 25-58. ISSN 1948-9145.
4. Slavík, J., Pavel, J. 2013. Do the variable charges really increase the effectiveness and economy of waste management? A case study of the Czech Republic. *Resources, Conservation and Recycling*. 70: 68 – 77.
5. Struk, M. 2017. Distance and incentives matter: The separation of recyclable municipal waste. *Resources, Conservation and Recycling*. 2017, 122, 155 – 162. ISSN 09213449.
6. Terry, N. 2002. The determinants of municipal recycling: a time series approach. *Southwestern Economic Review*. 2002, vol. 29, issue 1, s. 53 – 62. ISSN 1941-7683.
7. Martin, M.; Williams, I. D.; Clark, M. 2006. Social, cultural and structural influences on household waste recycling: A case study. *Resources, conservation and recycling*. 2006, vol. 48, issue 4, s. 357 – 395. ISSN 0921-3449. DOI: 10.1016/j.resconrec.2005.09.005.
8. Abbott, A.; Nandeibam, S.; O'Shea, L. 2011. Explaining the variation in household recycling rates across the UK. *Ecological Economics*, 2011, vol. 70, issue 11, s. 2214 – 2223. ISSN 0921-8009. DOI: 10.1016/j.ecolecon.2011.06.028.
9. Jenkins, R. R., et al. 2003. The determinants of household recycling: a material-specific analysis of recycling program features and unit pricing. *Journal of environmental economics and management*. 2003, vol. 45, issue 2, s. 294 – 318. ISSN 0095-0696. DOI: 10.1016/S0095-0696(02)00054-2.

10. D'Elia, J. L. I. 2008. *Determinants of Household Waste Recycling in Northern Ireland*. Economic Research Institute of Northern Ireland. 2008. Dostupné z www: <http://eservices.afbini.gov.uk/erini/pdf/ERINIMon23.pdf>.
11. Sidique, S. F.; Joshi, S. V.; Lupi, F. 2010. Factors influencing the rate of recycling: An analysis of Minnesota counties. *Resources, Conservation and Recycling*. 2010, vol. 54, issue 4, s. 242 – 249. ISSN 0921-3449. DOI: 10.1016/j.resconrec.2009.08.006.
12. Kipperberg, G. 2007. A comparison of household recycling behaviors in Norway and the United States. *Environmental and Resource Economics*. 2007, vol. 36, issue 2, s. 215 – 235. ISSN 1573-1502. DOI: 10.1007/s10640-006-9019-x.
13. Mazzanti, M.; Zoboli, R. 2009. Municipal waste Kuznets curves: evidence on socio-economic drivers and policy effectiveness from the EU. *Environmental and Resource Economics*. 2009, vol. 44, issue 2, s. 203 – 230. ISSN 1573-1502. DOI: 10.1007/s10640-009-9280-x. ISSN 1573-1502.
14. Sterner, T.; Bartelings, H. 1999. Household waste management in a Swedish municipality: determinants of waste disposal, recycling and composting. *Environmental and resource economics*. 1999, vol. 13, issue 4, s. 473 – 491. ISSN 1573-1502. DOI: 10.1023/A:1008214417099.
15. Hage, O.; Söderholm, P. 2008. An econometric analysis of regional differences in household waste collection: the case of plastic packaging waste in Sweden. *Waste management*. 2008, vol. 28, issue 10, s. 1720 – 1731. ISSN 0956-053X. DOI: 10.1016/j.wasman.2007.08.022.
16. Schultz, P.; Oskamp, S.; Mainieri, T. 1995. Who recycles and when? A review of personal and situational factors. *Journal of environmental psychology*. 1995, vol. 15, issue 2, s. 105 – 121. ISSN 0272-4944. DOI: 10.1016/0272-4944(95)90019-5.
17. Bach, H. et al. 2004. Combining socio-demographic and logistic factors to explain the generation and collection of waste paper. *Resource, Conservation and Recycling*. 2004, vol. 41, issue 1, s. 65 – 73. ISSN 0921-3449. DOI: 10.1016/j.resconrec.2003.08.004.
18. Miller, I.; Lauzon, A.; Wattle, B.; Ritter, M.; Hood, J. 2009. Determinants of Municipal Solid Waste Generation and Recycling in Western New York Communities. *The Journal of Solid Waste Technology and Management*. 2009-11-1, vol. 35, issue 4, s. 209 – 236. ISSN 1088-1697. DOI: 10.5276/JSWTM.2009.209.
19. Šauer, P.; Pařízková, L.; Hadrabová, A. 2008. Charging systems for municipal solid waste: Experience from the Czech republic. *Waste Management*. 2008, vol. 28, issue 12, s. 2772 – 2777. ISSN 0956-053X. DOI: 10.1016/j.wasman.2008.03.030.
20. Hockett, D.; Lober, D. J.; Pilgrim, K. 1995. Determinants of per capita municipal solid waste generation in the Southeastern United States. *Journal of Environmental Management*. 1995, vol. 45, issue 3, s. 205 – 217. ISSN 0301-4797. DOI: 10.1006/jema.1995.0069.
21. Dennison, G. J.; Dodd, V. A.; Whelan, B. 1996. A socio-economic based survey of household waste characteristics in the city of Dublin, Ireland. II. Waste quantities. *Resources, Conservation and Recycling*, 1996, vol. 17, issue 3, s. 245 – 257. ISSN 0921-3449. DOI: 10.1016/0921-3449(96)01155-X.
22. Beigl, P., et al. 2004. Forecasting municipal solid waste generation in major European cities. In: *IEMSS 2004 International Congress: Complexity and Integrated Resources Management*, Osnabrück, Germany. 2004.
23. Johnstone, N.; Labonne, J. 2004. *Generation of household solid waste in OECD countries: an empirical analysis using macroeconomic data*. *Land Economics*. 2004, vol. 80, issue 4, s. 529 – 538. ISSN 0023-7639.
24. Lebersorger, S.; Beigl, P. 2011. Municipal solid waste generation in municipalities: Quantifying impacts of household structure, commercial waste and domestic fuel. *Waste management*. 2011, vol. 31, 9-10, s. 1907 – 1915. ISSN 0956-053X. DOI: 10.1016/j.wasman.2011.05.016.
25. Svaz měst a obcí České republiky. 2011. *Aktualizace strategie rozvoje nakládání s odpady v obcích a městech ČR*. Praha: Svaz měst a obcí České republiky. Dostupné z www: <http://www.smocr.cz/cz/publikace/aktualizovana-strategie-rozvoje-nakladani-s-odpady-v-obcich-a-mestech-cr.aspx>
26. Keser, S.; Duzgun, S.; Aksoy, A. 2012. Application of spatial and non-spatial data analysis in determination of the factors that impact municipal solid waste generation rates in Turkey. *Waste management*. 2012, vol. 32, issue 3, s. 359 – 371. ISSN 0956-053X.

How do socio-demographic characteristics influence separate collection of municipal waste? Case study of the Czech Republic

Kristýna RYBOVÁ

Department of Demography and Geodemography, Faculty of Science, Charles University

Summary

Socio-demographic development currently ongoing in the Czech Republic and other developed countries influence broad range of aspects of social life including practical questions of waste management. This article aims at relation between socio-demographic characteristics of inhabitants in municipalities and production of recyclables. For this purpose, 13 variables describing inhabitants, households and housing in 4 897 Czech municipalities were selected that can influence the production of recyclables according to foreign studies. Data was analysed using multidimensional linear regression. Eventhough the resulting model explains only 9%, it is statistically significant and implies that socio-demographic variables can help with explaining of production of recyclables. From this point of view, important variables are average household size, share of tertiary educated people, share of family houses, purchasing power per person, percentage of people employed in agriculture and sex ratio.

Keywords: *socio-demographic development, recyclables, average household size, multidimensional linear regression*

**IET**

INSTITUT ENVIRONMENTÁLNÍCH TECHNOLOGIÍ

Institut environmentálních technologií je zejména díky podpoře OP VaVpl a NPU I (projekty ev. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0100, CZ.1.05/2.1.00/19.0388 a LO 1208) moderně vybaveným vědecko-výzkumným centrem, disponující výzkumnou infrastrukturou a výzkumnými týmy pro nabídku spolupráce v oblastech:

- **Energetické využití odpadů** – poloprovozní spalovna odpadů s kontinuální dvoukomorovou spalovací pecí se systémem čištění spalin a kontinuálním monitoringem spalin, modulová pyrolyzně-plazmová jednotka, poloprovozní anaerobní reaktory (modely bioplynové stanice) pro mokrou a suchou (ko)fermentaci.
- **Čištění odpadních plynů a ovzduší** – výzkum v oblasti katalytického snížení emisí N_2O , NO_x , VOC, CO, NH_3 , adsorpce VOC a dalších látek, testování katalyzátorů různého měřítka pro reakce v plynné fázi, fotokatalytické čištění vnitřního a vnějšího prostředí.
- **Čištění odpadních vod.**
- **Analytické práce** – stanovení fyzikálně-chemických vlastností paliv a odpadů, kvalitativní a kvantitativní analýza plyných a kapalných směsí a pevných látek.
- **Matematické modelování** – modelování šíření polutantů v ŽP, emisně-imisních vztahů a hlukových zátěží, GIS.
- **Letová (bezpilotní) měření kvality ovzduší.**
- **Poradenství v oblasti ŽP (odpady, ovzduší, energetika), EIA, BAT.**
- **Studium dopadů průmyslových technologií na životní prostředí** – testy toxicity, mutagenity, testování odolnosti vyšlechtěných odrůd rostlin vůči abiotickým stresům atd.



www.iotech.eu

VŠB - Technická univerzita Ostrava, Institut environmentálních technologií, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava - Poruba, e-mail: iet@vsb.cz
Ostravská univerzita v Ostravě, Přírodovědecká fakulta, Environmentální centrum, 30. dubna 22, 701 03 Ostrava, e-mail: info@osu.cz



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



EVROPSKÁ UNIE
EVROPSKÝ FOND PRO REGIONÁLNÍ ROZVOJ
INVESTICE DO VAŠÍ BUDOUCNOSTI

