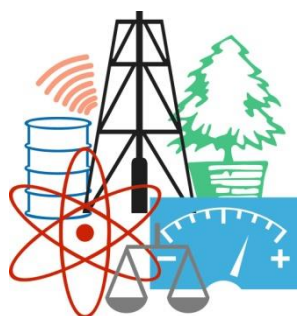


WASTE FORUM



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. 4

Pages 219 – 356

Patron od the issue / Patron čísla

Týden výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí TVIP 2018
zahrnující konference APROCHEM a PRŮMYSLOVÁ EKOLOGIE
a symposium ODPADOVÉ FÓRUM
6. – 8. 3. 2018, Hustopeče, hotel Centro, www.tvip.cz

OBSAH / INDEX

Úvodní slovo šéfredaktora / Editorial	221
Pro autory / For authors	222
Model of biowaste separation of household waste. Case study of the city of Brno Model separace bioodpadu z domovního odpadu. Případová studie města Brna <i>† Jiří HŘEBÍČEK, Jiří KALINA, Martin VANĚČEK</i>	223
Comparison of family house and apartment households bio-waste production and composition Porovnání složení a produkce domovního bioodpadu z rodinných domů a bytových jednotek <i>Bohdan STEJSKAL, Anna MALSOVÁ, Anna BÁREKOVÁ</i>	237
Organic fraction of municipal solid waste and its high-solids anaerobic digestion Organická frakce tuhého komunálního odpadu a její vysokosušinná anaerobní digesce <i>Jiří RUSÍN, Kateřina CHAMRÁDOVÁ</i>	244
Stabilization/solidification of zinc containing sludge using Portland cement Stabilizace/solidifikace odpadního zinkového kalu pomocí cementu <i>Štěpán VINTER, Maria Teresa MONTANES, Vratislav BEDNAŘÍK</i>	254
Structure development study of porous concrete with fluidized-bed combustion ash admixture Studium vývoje struktury pórobetonu s příměsí fluidního popílku <i>Vít CERNÝ, Jindřich MELICHAR, Jan FLEISCHHACKER, Rostislav DROCHYTKA</i>	267
Fly ash modified mortar with content of agglomerite exposed to CO₂ and high temperature Vysokoteplotním popílkem modifikovaná malta s obsahem aglomeritu exponovaná v CO ₂ a při vysokých teplotách <i>Tomas MELICHAR, Jiri BYDZOVSKY, Amos DUFKA</i>	276
Method of biological treatment of hot air – inoculum optimization and operation of a bubble column reactor Metoda biologické úpravy horkého odpadního vzduchu – optimalizace inkulace a provozu probublávaného reaktoru <i>Tereza HNÁTKOVÁ, Michal ŠERES, Jan CHALUPA, Martin HALECKÝ, Jiří BARTA</i>	288
Zpracování kapalné frakce fermentačního zbytku biologickou nitrifikací a tepelným zahuštěním Treatment of the Liquid Phase of Digestate Using Biological Nitrification and Subsequent Thermal Thickening <i>Pavel MICHAL, Pavel SVEHLA, Lukas PACEK, Pavel TLUSTOS</i>	299
Sledování mobility kovů v zemině během klasického a mikrovlnného ohřevu Influence of thermal desorption on mobility of heavy metals in soils <i>Andrea BENDOVÁ, Karolína KEPRTOVÁ</i>	310
Mikrobiální oživení zeminy po procesu termické desorpce Effect on soil microbial activity after thermal desorption process <i>Petra KUBÍNOVÁ, Jiří KROUŽEK, Zuzana HONZAJKOVÁ</i>	315
Využití jílových minerálů na výrobu biodegradabilních směsí na bázi polyvinylalkoholu a keratinového hydrolyzátu Use of clay minerals to produce biodegradable mixtures based on polyvinyl alcohol and keratin hydrolyzate <i>Martin JURČA, Markéta JULINOVÁ, Roman SLAVÍK, Pavel MOKREJŠ</i>	321
Příprava vodivých kompozitů na bázi termoplastického pojiva, grafitu a sazí Preparation of conductive composites based on thermoplastic binder, graphite and carbon black <i>Jan KŘIVČÍK, Petr MAZÚR, Zdeňka ČERNÁ</i>	328
Adsorpce vzácných plynů z helia Adsorption of noble gases from helium <i>Martin JANÁK, Karel CIAHOTNÝ</i>	335
Multicyklické testování hydrotalcitových sloučenin z hlediska sorpce CO₂ Multicyclic testing of hydrotalcite compounds for capture CO ₂ <i>Barbora MIKLOVÁ, Marek STAF, Veronika VRBOVÁ, Veronika PODZEMNÁ</i>	341
Týden výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí TVIP 2018 – 1. cirkulář	353



Úvodní slovo šéfredaktora

Vážení čtenáři,

máte před sebou první číslo, které mělo uzávěrku po oznámení, že časopis byl zařazen do SCOPUSu. Je nabitě, obsahuje 14 příspěvků, přesně půlka z toho je v angličtině a půlka v češtině. Věřím, že to je především zásluhou zařazení do Scopusu, i když zájem o publikování číslech s uzávěrkou v říjnu byl vždy větší než u ostatních čísel. Další čísla ukážou, kde je pravda.

Zhruba za měsíc se můžete těšit ještě na jedno, mimořádné číslo, a to sestavené z příspěvků vybraných z programu konference Technika ochrany prostředí TOP 2017, kterou v září organizovala Strojnická fakulta STU v Bratislavě. Na internetu bude sice vystaveno v lednu 2018,

ale protože se připravuje již nyní, bude označeno jako letošní číslo 5.

Dostávám dotazy, zda zařazení do Scopusu se týká i již dříve uveřejněných článků. Dostal jsem z Elsevieru informaci, že se to vztahuje na celý ročník 2017.

Na závěr si dovoluji všechny čtenáře tohoto časopisu pozvat na Týden výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí TVIP 2018, jehož je náš časopis partnerem. To podstatné o něm se dozvíte z 1. cirkuláře, který je na konci tohoto čísla, další informace pak na www.tvip.cz.

Redakční uzávěrka nejbližšího čísla je 8. ledna 2018, dalšího pak 8. 4. 2018.

Ondřej Procházka

Editorial

Dear readers,

You have the first number that was closed after the announcement that the magazine was included in SCOPUS. It contains 14 articles, half of which is in English and half in Czech.

About one month you can look forward to one extraordinary number, compiled from contributions selected from the Technique of Environmental Protection TOP 2017 conference organized in September by the Faculty of Engineering of the Slovak Technical University Bratislava in Slovakia.

Finally, I allow all readers of this magazine to invite to the Week of Research and Innovation for Practice and Environment TVIP 2018, whose magazine is our partner. You will learn about it from the Call for Papers, which is at the end of this issue, further information are on www.tvip.cz. Main lectures are in Czech or Slovak, but lectures in English are also welcome.

The editorial closure of the closest issue is January 8, 2018, the next one is April 8, 2018.

Ondřej Procházka

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 a v databázi SCOPUS. Vychází od roku 2008.
Ročník 2017, číslo 4

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, Ph.D., 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 Lodomerský, CSc., prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc., prof. Norbert Miskolczi, prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D., Ing. Miroslav Punčochář, CSc., DSc., Ing. Klára Slezáková, Ph.D., Ing. Lenka Svecova, Ph.D., 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. 10. 2017. Vychází: 18. 12. 2017

Pro autory

Časopis WASTE FORUM je časopis určený pro publikování původních vědeckých prací souvisejících s průmyslovou a komunální ekologií. Tj. nejen z výzkumu v oblasti odpadů a recyklace, jak by mohl naznačovat název časopisu, ale i odpadních vod, emisí, sanací ekologických zátěží atd. 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-strankach](http://www-strankach.casopisu.cz) 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. Preferována je angličtina a v tom případě je nezbytnou součástí článku na konci název, kontakty a abstrakt v českém či slovenském jazyce, přičemž rozsah souhrnu není shora nijak omezen.

Vydávání časopisu není nikým dotované. Proto, abychom příjmově pokryli náklady spojené s vydáváním časopisu, vybíráme publikační poplatek ve výši 200 Kč za každou stránku u příspěvků v anglickém jazyce, u ostatních je 500 Kč za stránku. Uvedené částky jsou bez DPH. V případě nepublikování příspěvku v důsledku negativního výsledku recenzního řízení je tato částka poloviční.

Uzávěrka nejbližšího čísla časopisu WASTE FORUM je 8. ledna 2018, další pak 8. dubna 2018.

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.

Journal 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.

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.***

Revenue to cover at least the costs associated with the issuance of the magazine, we select a publication fee **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 January 8, 2018, more on March 8, 2018.

Model of biowaste separation of household waste.

Case study of the city of Brno.

[†] Jiří HŘEBÍČEK ^a, Jiří KALINA ^b, Martin VANĚČEK ^c

^a Institute of Biostatistics and Analyses, Masaryk University, Czech Republic

^b Research Centre for Toxic Compounds in the Environment, Masaryk University, Czech Republic, e-mail: kalina@mail.muni.cz

^c Department of the Environment, Brno City Municipality, Czech Republic

Summary

The paper presents an analysis of the current state and design of a biowaste management system of in a model city of middle or north European Union countries. Biowaste is considered as a biodegradable component of household waste, evaluated in four types of built-up areas of the city: rural (suburban) area; villa area; panel housing estates and block-house estate areas. Variable biowaste generation is considered depending on the growing season. In this paper, the biowaste is specified in accordance with the European List of Waste as sum of waste types No. 20 01 08 the biodegradable kitchen and canteen waste (specifically from households); No. 20 02 01 the biodegradable waste (waste from gardens in apartment and family houses) and the biowaste share from the mixed municipal waste (No. 20 03 01). The economic model of generation, collection and treatment of the biowaste is developed and potential scenarios of the biowaste management are evaluated from the economic point of view.

A case study of the the biowaste management system of the city of Brno (Czechia) is presented. The evaluation of economic costs and benefits of the various proposed models for the city is also presented, including the quantity of generated waste (containers rental costs, collection costs, costs for material recovery facilities etc.). Finally, a design of the best available solution for the biowaste management for the city is presented, with proposals and recommendations for the next steps, including a design of areas suitable for the application of different types of the biowaste management.

Keywords: biowaste, biowaste modelling, municipal waste, economic analyses, case study, the city of Brno

Introduction

Every city provides an array of service, residential, and industrial functions. How these services are arranged in relationship to one another is what we call urban structure, or land use structure. Europe and Middle Eastern cities each have a lot of history behind them, which of course often gives them no easily identifiable city structure today (<https://citybuildingcrashcourse.wordpress.com/2014/08/27/city-structure-models/>). These cities have often evolved from previously large towns and have seen their borders continually expand.

Let us consider a hypothetical large city (from 250,000 to 1,000,000 inhabitants) in the European Union (EU) with the introduced system of municipal waste management which fulfils EU waste management legislation [1-5]. We can recognize here four types of built-up area of the city: rural(suburban) area; villa area; panel housing estates and block-house estate areas.

The biowaste is defined as biodegradable garden and park waste, food and kitchen waste from households, restaurants, caterers and retail premises, and comparable waste from food processing plants. It does not include forestry or agricultural residues, manure, sewage sludge, or other biodegradable waste such as natural textiles, paper or processed wood [1].

We consider waste classification based on the European List of Waste (ELW) [2], where we will take into account as the biowaste the following waste codes in the hypothetical large city:

- 20 01 08 Biodegradable kitchen and canteen waste (specifically from households),
- 20 02 01 Biodegradable waste (waste from gardens near apartment and family houses),
- 20 03 01 Mixed municipal waste.

We suppose that biowaste (codes 20 01 08 and 20 02 01) is partly collected by inhabitants in collecting yards and waste collection centres in the city and transported to a central composting plant. However, a large part of biowaste remains in mixed municipal waste (MMW), which citizens store in small or large containers close to their dwelling. Let us suppose that MMW is collected and transported to treatment facilities in the city.

The amount of biowaste changes in the growing season (generation of biowaste from vegetation in the spring and autumn months) and outside the growing season (winter months).

We suppose that this city treats biowaste from MMW in an incineration plant with energy recovery and in a composting plant with separated biowaste (i.e. codes 20 01 08, 20 02 01).

We suppose that the administration of the city has accepted the development of the new Waste Management Plan following the Commission Methodological Guidance Note [5]. It enables improving the system of biowaste collection and declining this from MMW with the support of composting. For decision-making it is necessary to perform an economic analysis of the current situation of biowaste management in the city and to assess the possible scenarios of biowaste management from an economic and environmental point of view.

In the first part of the paper a developed model of generation, collection and treatment of biowaste is introduced with appropriate constant and variable parameters. Further an application of the model for the development of potential scenarios of biowaste management from the economic point of view is presented. A case study of the current biowaste management system of the city of Brno in Czechia is presented in the second part of the paper. The evaluation of economic costs and benefits of the various proposed scenarios for the city of Brno is also presented, including the quantity of generated biowaste, the number of collected containers, the cost of rental of containers, collection costs, and costs for material recovery facilities, etc.

Materials and methods

For the support of decision-making in a hypothetical European city with an energy recovery incineration and composting plant the model for analysing and improving the system of biowaste management is developed. It included following consequent modelling steps:

1. Identification of the four types of structures of the city (built-up area): rural (suburban) area; villa area; panel housing estates and block-house estate areas and the number of inhabitants there.
2. Identification of potential biowaste generation from MMW in the four types of built-up area of the city and computation of its amounts, including analysis of the composition of mixed municipal waste there.
3. Identification of the system of collection of biowaste from MMW to different types of containers and costs of their collection and transport to treatment facilities.
4. Construction of the model of biowaste generation with different systems of collected containers and their economic assessment.

Identification of the four types of built-up areas of the city

We assume that in most large cities and towns in the EU four types of structure of the city (built-up area) can be distinguished:

1. *Villa built-up area* - characterized by family houses without productive gardens, usually only with decorative features (lawns, shrubs and trees). Biowaste and MMW from houses in the villa built-up area can be collected in small containers (typically 120 l) located at each house individually. The

- placement of a composter in most cases is possible, but one can expect a lower willingness for composting because of the poor quality of the substrate consisting mostly of grass and treeleaves and branches (inappropriate C/N ratio).
2. *Rural (suburban) built-up area* - characterized by family houses with productive gardens, where one can place a composter. Biowaste and MMW from houses in rural built-up areas can be collected in small containers (typically 120 l) located at each house individually (owned by the waste collection company or property owner). Location of a composter is possible in most cases. Currently experiencing gradual conversion of part of the rural built-up area to villa built-up area in several EU countries.
 3. *Panel housing estate area* – characterized by panel housing estates and residential buildings constructed without interior courtyards and gardens. Here there is typical collection of biowaste and MMW from large-volume containers (1,100 l) and an inability to operate the compost.
 4. *Block house estate area* – characterized by older residential houses carefully articulated in the intensive development of the city centre. Collection of MMW is mostly in small containers (120 l) placed in individual houses with larger numbers of flats that are shared by the inhabitants. The location of a composter in block buildings is possible in inner blocks and courtyards of apartment buildings, but one can expect the population to be less willing to compost because of more flats sharing one composter and inhabitants with more difficult opportunities in producing compost.

Citizen denotes the number of inhabitants in the city. Cities usually have an administrative division of the city into city districts. For each type of built-up area in the city it is necessary to establish the number of inhabitants (according to the latest data available from the statistical Census of Eurostat or a given EU country) and the proportion of the population living in these built-up areas. Let us denote the numbers Cit_i , $i=vil,rur,pan,blo$ of inhabitants and the ratio $Z_i = Cit_i/Citizen$, $i=vil,rur,pan,blo$ of inhabitants living in a villa built-up area, a rural built-up area, a panel housing estate area and block house estate built-up area. These numbers are necessary to estimate statistics from the city districts. We denote C and Z arrays/vectors with elements Cit_i and Z_i for future implementation in the program MS Excel.

Let us denote δ as the ratio of the population involved in the system of biowaste management, where δ is a number from 0 to 1 (from 0 % to 100 %). It indicates how much of the population will be involved in the separation and collection of biowaste from MMW. This ratio depends on the (non-)separate biowaste collection obligations of the city and on information and incentive campaigns explaining the system of biowaste management. The ratio includes all residents who will participate in separate biowaste collection from MMW and home composting or will be interested in it (but for objective reasons, are not able to become involved, see below).

Identification of potential biowaste generation during the year in the four types of built-up area of the city

Let us identify the following input parameters in the designed BLOWASTE model specific for the given city:

- *The annual generation of mixed municipal waste (MMW) per capita in each built-up area.* We denote these variables MMW_i , $i=vil,rur,pan,blo$. They are calculated in the unit [kg/inhabitant/year]. We denote the MMW array/vector with elements MMW_i for future implementation in the program MS Excel. Usually they can be taken from the annual waste reporting of the city, which is obligatory from waste legislation [1,2].
- *The portion of biowaste contained in MMW in the given built-up area of the city.* For the whole of the city it is specified by four coefficients k_i , $i=vil,rur,pan,blo$. We denote the K array/vector with elements k_i for future implementation in the program MS Excel. They are quoted as the number of percentages, i.e. from 0 % to 100 %. This usually results from analysis of MMW composition in built-up areas of the city, see [6-9, 11-13].
- *The distribution of generated biowaste in individual months of the year in built-up areas.* It is measured as the proportion of full-year production, i.e. as the number of percentages (i.e. from 0 % to 100 % from January to December in the built-up areas. These parameters are denoted as $d_{j,i}$, $i=1,\dots,12$, $j=vil,rur,pan,blo$. We denote the matrix Dof 12 rows and 4 columns which contains $d_{j,i}$

elements. They are usually the result of analysis of MMW composition in built-up areas during the year [14].

The above parameters Cit , Z , MMW , K , $Dare$ assumed as constant and valid in the designed model for all considered variants of the system of collection of biowaste and MMW and their transport to the biowaste treatment facility.

Identification of the system of collection of biowaste in different types of containers and costs of collection and transport to treatment facilities

Moreover, the designed BIOWASTE model enables each of the variations to separately set out detailed parameters on specific types of containers (for simplification volumes of 120 l and 1,100 l are considered), their placement, for calculation of the potential amount of collected biowaste and its treatment.

Let us denote model variable input parameters:

- *The willingness of inhabitants to participate in the collecting/composting biowaste to the given type of containers in the built-up area.* These parameters indicate the proportion of inhabitants of the given built-up area willing to use that type of container (small or larger) or composter, i.e. as a percentage number (i.e. from 0 % to 100 %). These parameters are denoted as $wil_{j,i}$, $i=small,large,comp$, $j=vil,rur,pan,blo$. We denote the matrix WIL of 3 rows and 4 columns which contains $wil_{i,j}$ elements. They are usually estimated from questionnaires completed by inhabitants of built-up areas or from other sociological investigation [14]. The willingness of inhabitants to have large containers can be assumed 100 %, because it depends usually on the city administration decision and does not depend directly on the willingness of inhabitants.
- *The reachable (optimal) proportion of small or large containers and composters in different built-up areas.* These proportions are specified between 0 % and 100 % and are denoted as $opt_{j,i}$, $i=small,large,comp$, $j=vil,rur,pan,blo$. We denote the matrix OPT of 3 rows and 4 columns which contains $opt_{i,j}$ elements. We assume $opt_{pan,comp} = 0$, it characterises that in the panel building built-up area it is not possible to cover the compostable biowaste by composters, because it is not technically possible to have a place for them.
- *The volume of large container Vol_{large}* specified in unit [l] and the maximum frequency f_{large} of the collection of large containers in the year with unit specified as [number of days].
- *The volume of small container Vol_{small}* specified in unit [l] and the maximum frequency f_{small} of the collection of small containers in the year with unit specified as [number of days].
- *The average volume of the composter Vol_{comp}* specified in unit [l] and the frequency f_{comp} of the variations of the contents of the composter in the year. The unit is specified [number of days].
- We denote arrays/vectors VOL and F with elements Vol_i and f_i , $i=small,large,comp$.
- *The density* of biowaste in the unit of $[kgm^{-3}]$.

All the above input parameters are summarized in the Table 1.

Table 1: Summary of basic input parameters of the BIOWASTE model. Source: Authors

Parameter [unit]	Villa area	Rural area	Panel estate area	Block estate area
Number of inhabitants living in the built-up area	Cit_{vil}	Cit_{rur}	Cit_{pan}	Cit_{blo}
Ratio of inhabitants living in the built-up area [%]	Z_{vil}	Z_{rur}	Z_{pan}	Z_{blo}
Generation MMW per capita [kg/year]	MMW_{vil}	MMW_{rur}	MMW_{pan}	MMW_{blo}
Proportion of biowaste in MMW in the year [%]	k_{vil}	k_{rur}	k_{pan}	k_{blo}
Proportion of biowaste in MMW in January [%]	$d_{vil.1}$	$d_{rur.1}$	$d_{pan.1}$	$d_{blo.1}$
Proportion of biowaste in MMW in February [%]	$d_{vil.2}$	$d_{rur.2}$	$d_{pan.2}$	$d_{blo.2}$
Proportion of biowaste in MMW in March [%]	$d_{vil.3}$	$d_{rur.3}$	$d_{pan.3}$	$d_{blo.3}$
Proportion of biowaste in MMW in April [%]	$d_{vil.4}$	$d_{rur.4}$	$d_{pan.4}$	$d_{blo.4}$
Proportion of biowaste in MMW in May [%]	$d_{vil.5}$	$d_{rur.5}$	$d_{pan.5}$	$d_{blo.5}$
Proportion of biowaste in MMW in June [%]	$d_{vil.6}$	$d_{rur.6}$	$d_{pan.6}$	$d_{blo.6}$
Proportion of biowaste in MMW in July [%]	$d_{vil.7}$	$d_{rur.7}$	$d_{pan.7}$	$d_{blo.7}$
Proportion of biowaste in MMW in August [%]	$d_{vil.8}$	$d_{rur.8}$	$d_{pan.8}$	$d_{blo.8}$
Proportion of biowaste in MMW in September [%]	$d_{vil.9}$	$d_{rur.9}$	$d_{pan.9}$	$d_{blo.9}$
Proportion of biowaste in MMW in October [%]	$d_{vil.10}$	$d_{rur.10}$	$d_{pan.10}$	$d_{blo.10}$
Proportion of biowaste in MMW in November [%]	$d_{vil.11}$	$d_{rur.11}$	$d_{pan.11}$	$d_{blo.11}$
Proportion of biowaste in MMW in December [%]	$d_{vil.12}$	$d_{rur.12}$	$d_{pan.12}$	$d_{blo.12}$
Willingness to place a large container [%]	$wil_{vil.large}$	$wil_{rur.large}$	$wil_{pan.large}$	$wil_{blo.large}$
Willingness to place a small container [%]	$wil_{vil.small}$	$wil_{rur.small}$	$wil_{pan.small}$	$wil_{blo.small}$
Willingness to place a composter [%]	$wil_{vil.comp}$	$wil_{rur.comp}$	$wil_{pan.comp}$	$wil_{blo.comp}$
Reachable (optimal) proportion of large containers [%]	$opt_{vil.large}$	$opt_{rur.large}$	$opt_{pan.large}$	$opt_{blo.large}$
Reachable(optimal) proportion of small containers [%]	$opt_{vil.small}$	$opt_{rur.small}$	$opt_{pan.small}$	$opt_{blo.small}$
Reachable (optimal) proportion of composters [%]	$opt_{vil.comp}$	$opt_{rur.comp}$	$opt_{pan.comp}$	$opt_{blo.comp}$
Density of biowaste [kgm^{-3}]	ρ			
Volume of large container [l]	Vol_{large}			
Maximum frequency of collection of large containers in the year [day]	f_{large}			
Fixed costs per large container [€]	FC_{large}			
Variable costs per large containers [€]	VC_{large}			
Volume of small container [l]	Vol_{small}			
Maximum frequency of collection of small containers in the year [day]	f_{small}			
Fixed costs per small container [€]	FC_{small}			
Variable costs per small container [€]	VC_{small}			
Biowaste treatment costs (depending on waste facility) [€/t]	Tc			

Construction of the model of biowaste generation from MMW

Based on the above parameters an interactive BIOWASTE model was designed and implemented in MS Excel. The model is described as follow:

$BIOWASTE(Citizen, Cit, MMW, k, D, WIL, OPT, VOL, F, Fc, Vc, \delta, \rho, Tc, P, opt, L, S, C, CC, CT)$

where $Citizen, Cit, MMW, k, D, WIL, OPT, VOL, F, Fc, Vc, \delta, \rho$ and T care input parameters described above. The outputs of the BIOWASTE model P, opt, L, S, C, CC, CT are described below.

The potential amount p_m of biowaste generation from MMW in the city and the individual calendar months is defined as

$$Z_{vil}k_{vil}MMW_{vil}d_{vil.m} + Z_{rur}k_{rur}MMW_{rur}d_{rur.m} + Z_{pan}k_{pan}MMW_{pan}d_{pan.m} + Z_{blo}k_{blo}MMW_{blo}d_{blo.m} \quad (1)$$

where index m represents a calendar month (from 1 to 12). The total potential P of biowaste generation from MMW in the city is

$$P = \sum_{m=1}^{12} p_m \quad (2)$$

Let us denote the optimal ratio opt_{large} of biowaste collected in large containers (situated usually in public collecting nests for separated components of municipal waste) in the city, the optimal ratio opt_{small} of biowaste collected in small containers (individual location for real estate) in the city, both declared as a relative proportion between 0 % and 100 %, and the ratio opt_{comp} of biowaste processed in composters in the city. These ratios are specified between 0 % and 100 %. Now, we can specify the opt_{large} :

$$opt_{large} = (Z_{vil}k_{vil}MMW_{vil}opt_{vil.large} + Z_{rur}k_{rur}MMW_{rur}opt_{rur.large} + Z_{pan}k_{pan}MMW_{pan}opt_{pan.large} + Z_{blo}k_{blo}MMW_{blo}opt_{blo.large})/P, \quad (3)$$

where Z_i denotes the ratio of inhabitants living in the i -th built-up area, k_i denotes a proportion of the biowaste in MMW during the year and MMW_i is the mixed municipal waste generation per capita (all constant) and $opt_{i,j}$ denotes input variable parameters for $i = vil, rur, pan, blo$ and $j = large, small$. Similarly, we determine the optimal share of biowaste opt_{small} collected in small containers and the optimal share of biowaste opt_{comp} composted in composters.

Now, we can specify the number of containers or composters which enable collection of the total potential P of biowaste from MMW in built-up areas.

The number of large containers L_i , $i = vil, rur, pan, blo$, for the given type of built-up area can be estimated from the knowledge of the real proportion of biowaste collected in large containers in i -th built-up area and the willingness of the inhabitants to place a large container at their house (specifically in the case of large containers, $wil_{i,large}$ is expected to be equal 100%, since the containers are placed on public places and managed by the municipality):

$$L_i = \min(opt_{i,large}; wil_{i,large}) \cdot Citizen \cdot Z_i MMW_i \cdot k_i / (Vol_{large} / 1000 \cdot \rho) / (365 / f_{large}) \quad (4)$$

Then the number L of totallarge containers in the city is

$$L = L_{vil} + L_{rur} + L_{pan} + L_{blo} \quad (5)$$

The number $S = S_{vil} + S_{rur} + S_{pan} + S_{blo}$ of small containers in the city and the number $C = C_{vil} + C_{rur} + C_{pan} + C_{blo}$ of composters in the city can be estimated similarly; however the number C_{pan} of composters in panel housing estate areas will be close to zero (because of very low willingness $wil_{pan.comp}$).

While the costs of biowaste collection depend mainly on the above computed numbers of small and large containers and their collection frequency, the costs Tc of biowaste treatment depend on the real amount of collected biowaste on input to the treatment facility.

The costs of collected biowaste usually consist of a fixed cost (expenditures associated with the container itself, such as initial costs, leasing, cleaning etc.) and a variable cost depending on the frequency/period of the biowaste collection. We can express the overall costs CC_i , $i = large, small$ of the collection of biowaste in the large, small containers as follows:

$$CC_i = Fc_i \cdot L + Vc_i \cdot L \cdot 365 / f_i \quad (6)$$

where Fc_i and Vc_i denotes fixed and variable costs of biowaste collection (price list items according to a biowaste collection company), see Table 1.

The costs CT_i , of the waste treatment in i -the built-up are $i = vil, rur, pan, blo$ are dependent only on the amount of the waste and the entry price to the waste treatment facility:

$$CT_i = Tc \left(\frac{\min \left(\left(L_i \frac{Vol_{large}}{f_{large}} + S_i \frac{Vol_{small}}{f_{small}} \right) \cdot \frac{365}{1000} \cdot \rho; Citizen \cdot Z_i \cdot k_i \cdot MMW_i \right)}{1000} \right) \quad (7)$$

where the minimum value is selected from the maximum capacity of the biowaste collection system consisting of sum of large and small containers (it is not possible to collect more biowaste than was generated or than the capacity of the system) and the lower amount from the maximum possible biowaste generation in the given villa built-up area.

Application of the BIOWASTE model in decision-making

The above designed BIOWASTE model enables the efficient evaluation of different scenarios with the above constant and variable input parameters $Citizen$, Cit , MMW , k , D , WIL , OPT , Vol , f , Fc , Vc , δ , ρ and Tc . For example, we can consider the following potential scenarios, which cover most reasonable biowaste management systems:

- **Scenario 1:** Collecting biowaste especially in large containers $Vol_{large}=1,100$ l located in public spaces with absolute willingness of inhabitants to sort biowaste from MMW, where we choose parameters $wil_{i,large}=100\%$, $wil_{i,small}=0\%$, $opt_{vil,large}=100\%$, $opt_{vil,small}=0\%$, $i=rur,pan,blo$. It assumes an idealized situation where all the inhabitants involved in the biowaste management system with a total preference of large containers are willing to sort biowaste. There is, therefore, no collection in small containers located at each of the properties or any home composting. In this case, we can assume that the number of containers will be based only on the needs of the collection of biowaste that residents are willing and able to sort from MMW and the distribution of containers in the city will be optimized so that the containers are sufficiently filled and avoid being overfilled. Denote output parameters P^1 , opt^1 , L^1 , S^1 , C^1 , CC^1 and CT^1 .
- **Scenario 2:** Collecting biowaste in small containers located at individual properties in addition to housing estates and half of the block estates, where we choose the parameters $wil_{rur,small}=100\%$, $wil_{vil,small}=100\%$, $wil_{blo,small}=50\%$, $wil_{pan,small}=0\%$, $wil_{i,large}=100\%$, $opt_{i,small}=100\%$, $i=vil,rur$, $opt_{i,large}=0\%$, $i=vil, rur,pan,blo$. We consider only small containers with the capacity $Vol_{small}=120$ l, located at individual estate houses (one container may be shared by more flats, we assume that the average flat is occupied by one and a half persons). Denote output parameters P^2 , opt^2 , L^2 , S^2 , C^2 , CC^2 and CT^2 .
- **Scenario 3:** Combination of large containers in the panel built-up areas with half of small containers, in block built-up areas and only small containers in the villa and rural built-up areas (according to the number of households), i.e. $wil_{pan,large}=100\%$, $wil_{blo,small}=50\%$, $wil_{vil,small}=100\%$, $wil_{rur,small}=100\%$. This is identical to Scenario 2 with the collection of biowaste in large containers from panel housing estates and 50% of block house estate, which are not covered by small containers. This covers the whole included part of the population by either large or small containers. We obtain output parameters P , opt , L , S , C , CC and CT . The costs roughly correspond to the total costs of Scenarios 1 and 2, decreased in the area of family houses, where biowaste is not collected in large containers. Denote output parameters P^3 , opt^3 , L^3 , S^3 , C^3 , CC^3 and CT^3 .
- **Scenario 4:** Combination of large containers in the panel built-up areas with half of composters in the block built-up areas and only composters in the villa and rural built-up areas (according to the number of households). This is identical to Scenario 3, in which small containers are replaced with the same numbers of composters with zero cost to the collection of biowaste from MMW. Denote output parameters P^4 , opt^4 , L^4 , S^4 , C^4 , CC^4 and CT^4 .

Now we can compare and evaluate the output parameters P^i , opt^i , L^i , S^i , C^i , CC^i and CT^i , $i=1, \dots, 4$ and choose an optimum scenario and the most appropriate biowaste management system for the city.

Case study of the city of Brno

The current biowaste management system of the city of Brno is described here and the potential amount of generated waste (quantities in tonnes for the period/year) is evaluated with the distribution of biowaste [14].

Brno is the second largest city in Czechia by population and area, the largest Moravian city, and the historical capital city of the Margraviate of Moravia. Brno is the administrative centre of the South Moravian Region in which it forms 29 separate districts (Brno-City District).

The city districts of Brno significantly vary in their size by both population and area, see Fig. 1. The most populated city district of Brno is Brno-střed which has over 91,000 residents and the least populated are the districts Brno-Ořešín and Brno-Útěchov with about 500 residents. By area, the largest is the city district Brno-Bystrc with 27.24 square kilometres and the smallest is Brno-Nový Lískovec with 1.66 square kilometres.

We analysed all the districts of the city of Brno to determine their four built-up areas. We used the last statistical census of the city Brno from the Czech Statistical Office (https://www.czso.cz/csu/xb/sldb_2011_vybrane_vysledky_podle_mestskych_casti_brna), as the interactive map of each district of the city of Brno (http://gis.brno.cz/jsviewer/mapa_mesta/). These maps are based on the technology of Google Maps and allow online viewing with a variety of benefits. They have interactive zooming, enabling us to determine for each district the required part of built-up area.



Figure 1: Administrative divisions of city districts of the city of Brno.
Source: https://en.wikipedia.org/wiki/Administrative_divisions_of_Brno

On the basis of the above analysis, we can summarize that from the overall population $Z_{vil} = 9.9\%$ of the population in an villa built-up area of Brno, $Z_{rur} = 11.2\%$ of the population in a rural (suburban) built-up area of Brno, $Z_{pan} = 58.6\%$ of the population in a panel housing estate area of Brno and $Z_{blo} = 20.3\%$ of the population in a block house estate area of Brno.

Brno waste management system

The city of Brno is also the centre of the South Moravian Region in waste management. Major companies operating in the field of waste management have their seat there, including waste treatment facilities such as the SAKO incinerator (<http://www.sako.cz/en/>), the SUEZ Využití zdrojů composting plant (<http://www.centralnikompostarna.cz>), sorting units of waste paper and plastics, units for the processing of recyclable waste, etc.

The company SAKO is a Czech joint-stock company which is one hundred percent owned by the City of Brno. It provides services for the city that are related to the collection and transport of municipal waste – collection, transport and energy recovery of waste (black refuse bins and dumpsters), collection, transport and reuse of recoverable municipal waste components (colour bins) and operation of waste collection centres including the transport of waste from waste collection centres. SAKO is a company with a tradition. Its history dates back to 1905 when the first incineration plant in the former Austro-Hungarian Empire was built in Brno and already at that time it was designed to generate electricity [10]. Currently it processes waste for its subsequent recovery and has a capacity of 240,000 t/year. It is

among the most modern incinerators in Europe. It converts MMW into heat and electricity for the city of Brno.

SAKO also operates a modern sorting and post-processing unit for separated waste (paper, plastics and beverage cartons) with the input capacity of 10,000 t/year.

The SUEZ Využití zdrojů composting plant has been in operation since 2007 and uses the technology of controlled intensive composting in heaps with aeration. It has a capacity of 7,000 t/year of input biowaste.

The waste management system of the city of Brno consists of three basic subsystems:

- The subsystem of collection of MMW (black MMW containers are located at individual properties) on a 230 km² area of the city by the company SAKO, whose MMW energy is recovered by its incinerator.
- The subsystem of the collection by SAKO of separated material recyclable components of municipal waste in special containers placed on publicly accessible locations throughout the whole territory of the city (blue for paper, green and white for glass, and yellow for a mixture of PET-bottles, beverage cartons and aluminium beverage containers), which passes through sorting units and is recycled.
- The subsystem of 37 waste collection centres (WCC), operated by SAKO, where residents can place biowaste (in 9 and 14 m³ containers), bulky waste (which due to its size and nature cannot be stored in MMW collection containers), construction and demolition waste, material recycling components of municipal waste (paper, PET bottles, beverage cartons, glass, metals, biowaste, etc.) and hazardous components of municipal waste.

The waste is treated in accordance with the terms of the EU and Czech waste legislation, i.e. material recovery in recycling plants, energy recovery in the SAKO incinerator and disposed of at landfills close to the city of Brno (only for waste from collection centres that do not perform material or energy recovery).

Brno biowaste management system

The city of Brno currently allows residents to submit all sorted biowaste only to the WCC. Biowaste collection through the WCC was launched in 2007. From this year all WCC were equipped for the collection of biowaste. The following table shows the total amount of biowaste on the SSO in the years 2012–2015. For comparison, the overall production of MMW is listed here, including production per capita.

Table 2: Amount of biowaste placed in the WCC and MMW collected in the city of Brno in the years 2012–2015 [t]. Source: SAKO

year	2012	2013	2014	2015
Generation of biowaste [t]	2,148	2,530	2,451	2,322
Generation of biowaste per capita [kg/inhab.]	5.67	6.69	6.49	6.30
Generation of MMW [t]	68,582	67,522	66,866	66,684
Generation of MMW per capita [kg/inhab.]	180.97	178.48	177.12	176.67

Composters in the city of Brno

The city of Brno, within the framework of the international project Miniwaste "Design, implementation and evaluation of an innovative and sustainable strategic plan leading to minimizing urban organic waste in EU countries" (<http://www.miniwaste.eu/>) implemented the pilot project aimed at promoting domestic composting, together with the cities of Rennes Métropole (France), and Lipor (Belgium) on different scales. The selected location for implementation in the city Brno was the city district of Žebětín with 3,577 inhabitants [14], see Table 2. Within the framework of the project 360 composters were placed at properties in Žebětín. For the duration of the project 350 composters (volume of 390 l) were deployed at family houses and 10 composters (volume of 720 l) on panel housing estates. In the following year, 2013,

in the context of the sustainability of this project, the city of Brno purchased 500 composters (400 l) and 30 composters (900 l) suitable for family houses and panel housing estates. In 2015 the city of Brno purchased 200 (volume 1000 l) composters. On 13 September 2016 the council of the city of Brno approved the purchase of an additional 150 composters (400 l) and 290 composters (950 l).

The following Table 3 summarizes the number and volume of composters purchased by the city of Brno in 2010 – 2016.

Table 3: Number and volume of composters purchased from 2012 to 2016. Source: The city of Brno

Composter\Year	2012 [units]	2013 [units]	2015 [units]	2016 [units]	Sum of volume [l]
K390	350				784,680
K720	10				7,200
K400		500		150	260,000
K950				290	275,500
ThermoKing900		30			27,000
Thermostar1000			200		200,000
Total composter volume [l]	791,880	227,000	20,000	335,500	1,554,380

Content of biowaste in mixed municipal waste

Biowaste is a quantitatively significant part in MMW in the city of Brno. Determining the exact proportion of biowaste in the MMW is problematic [6-9, 11-13]. Its amount varies depending on the season, the type of built-up area and the living standards of the population.

However, many analyses of the composition of the MMW have been processed in the city of Brno by the company SAKO since 1999 [11-12]. We evaluated these analyses from 2010 and obtained the proportion $d_{vil} = 34\%$ of biowaste in MMW in the villa built-up areas of the city of Brno, the proportion $d_{rur} = 22.2\%$ of biowaste in MMW in the rural built-up areas of the city of Brno, the proportion $d_{pan} = 16.4\%$ of biowaste in MMW in the panel housing estate areas of Brno and the proportion $d_{blo} = 16.4\%$ of biowaste in MMW in the block house estate areas of Brno [14].

We estimated the proportion of biowaste in MMW in individual months of the year 2015, see Table 5.

Input data to the model

The following tables show the input constant and variable parameters to the BIOWASTE model, which were collected in collaboration with the city of Brno and the company SAKO.

Table 4: Input constant parameters to the BIOWASTE model. Source: City of Brno, SAKO, [14].

Parameter [unit]	Villa areas	Rural areas	Panel estate areas	Block estate areas
Ratio of inhabitants living in built-up area [%]	9.9	11.2	58.6	20.3
Generation MMW per capita [kg/year]	186.7	166.7	176.7	176.7
Proportion of biowaste in MMW in year [%]	34.1	22.2	16.4	16.4
Proportion of biowaste in MMW in January [%]	1.7	1.7	1.7	1.7
Proportion of biowaste in MMW in February [%]	1.2	1.2	1.2	1.2
Proportion of biowaste in MMW in March [%]	8.1	8.1	8.1	8.1
Proportion of biowaste in MMW in April [%]	8.9	8.9	8.9	8.9
Proportion of biowaste in MMW in May [%]	10.1	10.1	10.1	10.1
Proportion of biowaste in MMW in June [%]	10.3	10.3	10.3	10.3
Proportion of biowaste in MMW in July [%]	7.0	7.0	7.0	7.0
Proportion of biowaste in MMW in August [%]	7.9	7.9	7.9	7.9
Proportion of biowaste in MMW in September [%]	11.8	11.8	11.8	11.8
Proportion of biowaste in MMW in October [%]	13.0	13.0	13.0	13.0

Proportion of biowaste in MMW in November [%]	16.0	16.0	16.0	16.0
Proportion of biowaste in MMW in December [%]	3.9	3.9	3.9	3.9
Willingness to place a large container [%]	100	100	100	100
Willingness to place a small container [%]	70	70	0	50
Willingness to place a composter [%]	50	75	0	25
Reachable (optimum) proportion of small containers [%]	5	5	100	5
Reachable (optimum) proportion of large containers [%]	55	30	0	70
Reachable (optimum) proportion of composters [%]	40	65	0	25
Density of biowaste [kgm ⁻³]	270			
Volume of large container [l]	1,100			
Maximum frequency of the collection of large containers in the year [day]	14			
Fixed costs per large container [€]	50			
Variable costs per large container [€]	250			
Volume of small container [l]	120/240			
Maximum frequency of the collection of small containers in the year [day]	7/14			
Fixed costs per small container [€]	5			
Variable costs per small container [€]	25			
Biowaste treatment costs (depending on waste facility) [€/t]	14			

Let us consider the input variable parameters *WIL* and *OPT* in the scenarios described above. We consider the parameters *WIL* constant in all scenarios, see the following Table 5.

Table 5: Input variable parameters *WIL* to the *BIOWASTE* model in Scenarios 1,2,3 and 4. Source: [14].

Parameter [unit]	Villa areas	Rural areas	Panel estate areas	Block estate areas
Willingness to place a large container [%]	0	0	100	50
Willingness to place a small container [%]	100	100	0	50
Willingness to place a composter [%]	0	0	0	0

The parameters *OPT* are different in the scenarios, see the following Table 6.

Table 6: Input variable parameters *OPT* to the *BIOWASTE* model in Scenario 1,2,3 and 4. Source: [14]

Parameter [unit]	Villa areas			Rural areas			Panel estate areas			Block estate areas		
	1	2,3	4	1	2,3	4	1,3	2	4	1	2,3	4
Reachable (optimum) proportion of large containers [%]	100	0	0	100	0	0	100	0	100	100	50	50
Reachable (optimum) proportion of small containers [%]	0	100	0	0	100	0	0	100	0	0	50	0
Reachable (optimum) proportion of composters [%]	0	0	100	0	0	100	0	0	0	0	0	50

We use the above input parameters from Tables 4, 5 and 6 in the *BIOWASTE* model for the calculation of the four scenarios and obtain the results which are summarized in the following table.

Table 7: Outputs of the BIOWASTE model in Scenarios 1, 2, 3 and 4. Source: authors.

Scen.	Collected biowaste [t]	Eff. [%]	Number of large containers [units]	Number of small containers [units]	Number of composters [units]	Biowaste collection costs [€]	Biowaste treatment costs [€]	Costs per ton [€/t]
1	7,191	56	472	0	0	64,134	100,677	22,92
2	6,231	49	0	33,566	0	887,391	87,242	156,40
3	8,199	64	150	33,566	0	907,773	114,797	124,71
4	2,232	18	150	0	33,566	20,382	31,537	23,05

We introduce the third column in Table 7 with efficiency [%] of collection of 12,755 tons of potential generated biowaste from MMW. We can now propose an optimal variant of biowaste management for the city of Brno.

Proposal of an optimal variant of biowaste management

Let us specify the following optimal variant of the biowaste management covering the entire territory of the city of Brno with the following assumptions:

- Home composting in the mode of waste prevention will be preferred over separate biowaste collection and its processing, where technically possible, the operation of the domestic composters;
- In the case of biowaste collection in separate containers, they will not be placed on the ground outside the premises of the owners of property, i.e. mostly these containers apply only in villa and rural built-up areas (small containers up to 240 l) or panel housing built-up areas, where it is possible to place the containers into collection nests (large containers 1,100 l);
- Coverage of rural and villa built-up areas will be 100% made up of small containers, in block building areas, of 50 % of small containers and 50 % in large containers and in panel built-up areas, of 100 % of large containers;
- Distribution of small containers will comprise 25 % with a volume of 120 l and 75 % with a volume of 240 l, large containers will all have a volume of 1,100 l;
- The number of small containers in villa, rural and partly in block built-up areas will be defined by the number of houses (1 container per 1 house), in panel built-up areas and part of the block built-up areas the number of containers is defined by the estimated generation of biowaste;
- In the period December to February monthly biowaste collection will take place, the rest of the year a two-week biowaste collection period will take place.

Conclusion

The developed BIOWASTE model of the biowaste generation, collection and treatment with appropriate constant and variable parameters is presented within the paper. The potential of biowaste is considered as the biodegradable component of household waste (specified by waste types 20 01 08, 20 02 01 and partially 20 03 01, i.e. the kitchen, garden and part of the mixed waste), evaluated in four types of built-up areas of the city: rural (suburban) areas; villa areas; panel housing estates and block-house estate areas. The distribution of the biowaste in the growing season (the generation of waste from the green) and outside the growing season (winter months) is also considered and the all-season potential of the biowaste generation is estimated. The willingness of inhabitants to collect and separate the biowaste is also incorporated into the parameters of the BIOWASTE model. In addition the general application of the BIOWASTE model is presented, enabling the analysis of potential scenarios of the management from the economic point of view. A case study of the current biowaste management system of the city of Brno in Czechia is presented in the second part of the paper. The evaluation of economic costs and benefits of the various proposed scenarios for the city of Brno is also presented, including the quantity of generated biowaste, the number of collected containers, the cost of container rental, collection costs and costs for material recovery facilities.

References

1. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. OJ L 312, 22.11.2008 (2008)
2. Commission Decision of 3 May 2000 replacing Decision 94/3/EC establishing a list of wastes pursuant to Article 1(a) of Council Directive 75/442/EEC on waste and Council Decision 94/904/EC establishing a list of hazardous waste pursuant to Article 1(4) of Council Directive 91/689/EEC on hazardous waste. OJ L 226, 6.11.2000 (2000)
3. Directive 2000/76/EC of the European Parliament and of the Council of 4 December 2000 on the incineration of waste. OJ L 332, 28.12.2000 (2000)
4. Council Directive 1999/31/EC of 26 April 1999 on the landfill of waste. OJ L 182, 16.07.1999 (1999)
5. Preparing a Waste Management Plan. A methodological guidance note. <http://ec.europa>
6. Burnley, S.J.: A review of municipal solid waste composition in the United Kingdom. *Waste Management* 27, 1274 – 1285 (2007)
7. Burnley, S.J., Ellis, J.C., Flowerdew, R., Poll, A.J., Prosser, H.: Assessing the composition of municipal solid waste in Wales, *Resources Conservation and Recycling*, (2006) <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.03.015>.
8. Hanca, A., Novak, P., Dvorak, M., Habarta, J., Svehla, P.: Composition and parameters of household bio-waste in four seasons. *Waste Management* 31, 1450 – 1460 (2011)
9. Phuc Thanh, N., Matsui, Y., Fujiwara, T.: Household solid waste generation and characteristics in a Mekong Delta city, Vietnam. *Journal of Environmental Management* 91, 2307 – 2321 (2010)
10. Soukopová, J., Hřebíček, J., Horsák, Z.: History of Local Self-government and Public Administration in the Lands of Bohemia Crown in Relation to Waste Management. *Lex Localis – Journal of Local Self-Government* 13, 79 – 99. (2015) doi:10.4335/13.1.79 – 99 (2015)
11. Kalina, J., Hřebíček, J.: Comparison of municipal solid waste composition analyses in the city of Brno with other sites in the Czech Republic, Slovakia and Poland (in Czech: Porovnání analýz skladby SKO v Brně s dalšími lokalitami v ČR, SR a Polsku). In O. Procházka (ed.). *Odpadové fórum 2012*. Praha, CEMC, pp. 54 – 63 (2012)
12. Stejskal, B., Mašíček, T.: Quantitative and Qualitative Analysis of Household Waste – Comparison of Official Data and Results of Case Study. *Infrastructure and ecology of rural areas IV/4*, 1867 – 1877 (2016)
13. Karak, T., Bhagat, R. M., Bhattacharyya, B.: Municipal Solid Waste Generation, Composition, and Management: The World Scenario. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42, 1509 – 1630 (2012)
14. Hřebíček, J., Kalina, J., Soukopová, J., Hefková, L.: Design of the management of biodegradable waste in the territory of the city of Brno. The final report. (in Czech) *ECO-Management*, Brno (2016)
15. Vaněček, M.: MINIWASTE. Proposal and evaluation of an innovative strategic plan leading to the minimization of municipal organic waste in EU countries. Home composting pilot project in the city of Brno-Žebětín (in Czech). http://www.miniwaste.eu/mediastore/fckEditor/file/Martin-Vanecek_Brno_Local-implementation.pdf

Model separace bioodpadu z domovního odpadu. Případová studie města Brna

[†] Jiří HŘEBÍČEK ^a, Jiří KALINA ^b, Martin VANĚČEK ^c

^a Institut biostatistiky a analýz, Masarykova universita, Kamenice 126/3, 625 00 Brno

^b Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí, Masarykova universita, Kamenice 753/5, 625 00 Brno, e-mail: kalina@mail.muni.cz

^c Odbor životního prostředí, Magistrát města Brna, Kounicova 67, 601 67 Brno, e-mail: vanecek.martin@brno.cz

Souhrn

Článek představuje analýzu a návrh modelového systému nakládání s biologickým odpadem ve vzorovém městě ve středních a severních zemích Evropské unie. Biologický odpad je považován za biologicky odbouratelnou složku odpadu z domácností, který je hodnocen ve čtyřech typech zastavěných oblastí města: venkovská (příměstská) oblast; vilová oblast; panelové sídliště a blokové domy. Je také uvažována tvorba biologického odpadu ve vegetačním období i mimo něj, a následně také její celoroční potenciál. Biologický odpad je považován za specifikovaný Evropským seznamem odpadů, zejména kódy: 20 01 08 Biologicky rozložitelný odpad z kuchyní a jídelen (konkrétně z domácností); 20 02 01 Biologicky rozložitelný odpad (odpad ze zahrad rodinných domů) a biologický odpad ze směsného komunálního odpadu (kód 20 03 01). Je vytvořen ekonomický model produkce, sběru a úpravy biologického odpadu a z ekonomického hlediska jsou vyhodnocovány potenciální scénáře hospodaření s bioodpady. Je prezentována případová studie současného systému řízení biologického odpadu města Brna. Vyhodnocují se také ekonomické náklady a přínosy různých navržených modelů pro město Brno včetně množství vzniklého odpadu (náklady na pronájem kontejnerů, náklady na sběr, náklady na materiálové využití zařízení atd.). Nakonec je prezentován návrh nejlepšího řešení pro nakládání s bioodpady města Brna s návrhy a doporučeními pro další kroky včetně návrhu míst vhodných pro aplikaci různých typů nakládání s bioodpady.

Klíčová slova: bioodpad, modelování bioodpadu, komunální odpad, ekonomické analýzy, případová studie, město Brno

Comparison of family house and apartment households bio-waste production and composition

Bohdan STEJSKAL^a, Anna MALSOVÁ^a, Anna BÁREKOVÁ^b

^a Mendel University in Brno, Faculty of Agronomy, Department of Applied and Landscape Technology, Zemedelska 1, 613 00 Brno, Czech Republic, e-mail: bohdan.stejskal@mendelu.cz

^b Slovak University of Agriculture in Nitra, Horticulture and Landscape Engineering Faculty, Department of Landscape Planning and Land Consolidation Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovak Republic

Abstract

Bio-waste makes up almost half portion of municipal solid waste. The characterization of household bio-waste is important in determining the most appropriate treatment method. The differences in composition and amount of bio-waste derived from family house households and apartment households during the four quarters are described in this paper. Eight components and specific weight of bio-waste were evaluated. Total average production of household bio-waste was almost the same in family houses households and apartment household. Household bio-waste was comprised mainly (60 % at family houses and 73 % at apartments, respectively) of fruit and vegetable debris. The production of bio-waste improper for composting was nine times larger in family house households compared to apartment households. Results of this research could be utilized to support another composition and parameters of bio-waste and be suitable for establishing bio-waste processing.

Key words: biodegradable waste, household waste, waste composition, waste amount

1. Introduction

Municipal solid wastes constitute a mixture of many materials with diversified properties, depending on many factors. For a reliable presentation of the structure of wastes generated in a given area, one should conduct a number of quantitative and qualitative studies¹. Developing a detailed characteristics of the technological properties of waste is crucial for the process of creating waste management plans and for the selection process of their disposal methods. Conducting analyses of the quantity and composition of wastes is of key importance for making decisions about construction and location of waste processing facilities². Knowledge of waste characteristics allows also to find a systemic and optimal solution which would allow to recover and recycle the recyclables and subsequently to dispose safely of the remains from waste sorting³.

There is much information and numerous studies on the composition and parameters of municipal solid waste (MSW). Biowaste constitutes the highest percentage of individual components comprising MSW. It ranged from 14 % to 51 % in OECD countries during 2005⁴. The differences in waste composition were found between developed and developing countries. Asase et al. found out 30 % proportion of biodegradable component in household waste of London, Canada, compared to 64 % proportion in waste of Kumasi, Ghana⁵. The composition of waste in a study from Siem Reap, Cambodia, showed largely organic origin. Kitchen wastes, yard waste, wood and coconut shells collectively account for 66 % of waste by weight⁶. These authors referred that this amount is similar to that found in residential waste in other developing countries. Iqbal et al. collected data from the area under jurisdiction in Pakistan to determine the percentage composition of solid waste in summer and winter season. The percentage (by weight) of organic waste has not shown any significant differences in those seasons⁷. Den Boer et al. tested material composition of household waste in several towns of Poland. These tests performed in four seasons, in development areas typical for individual towns. Burnley draws together the findings of MSW compositional surveys undertaken in the United Kingdom. In the next study, Burnley et al. characterized representative samples of all the components of the MSW

stream across Wales. The results from the research estimated that 28 % of MSW is compostable and 62 % is classed as biodegradable^{8, 9, 10}.

The environmental balance of the various options available for the management of biodegradable waste depends on a number of local factors, inter alia collection systems, waste composition and quality, climatic conditions, the potential of use of various waste derived products such as electricity, heat, methane-rich gas or compost¹¹.

Management options are therefore aimed at stabilising of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste (OFMSW) by means of different technologies, based either on thermal (e.g. incineration) or, more frequently, on biological processes (composting, anaerobic digestion). Thermal treatment is limited by the low heating values of OFMSW¹² while composting, although a well-established process, features several disadvantages in term of energy consumption and problems in compost market^{13, 14}.

OFMSW is characterised by high moisture and high biodegradability due to a large content of food waste, kitchen waste and leftovers from residences, restaurants, cafeterias, factory lunch-rooms and markets^{15, 16}. In view of these characteristics, OFMSW represents the main source of adverse environmental impacts and risks in traditional landfilling (odours, fires, VOC's, groundwater contamination by leachate, global climate changes, etc.)^{17, 18, 19}.

Organic matter plays many roles on physical, chemical and biological properties of the soils thereby on soil fertility directly and indirectly. There are occasions where these effects occur at the same time. Organic matter improves the physical properties of the heavy soils. Adding organic matter into soils provides good aerations leading to good condition for better plant and microorganism growth. Furthermore, increase of organic matter in the soil leads to aggregations of soil particles. Soil organic matter has positive effects on soil pH, cation exchange capacity, heat and water holding capacity. From one side, decomposition products of organic matters increase the availability of unavailable nutrients in the soils, on the other side, releases of nutrients with mineralization processes from the organic matter have direct effect on soil fertility and plant mineral nutrition. Additionally, as being a reserve of the many macro and micro nutrients, organic matter is one of the most important soil components²⁰.

Composition of the bio-waste from households may vary seasonally. This may have impact on processing facilities. There are mainly two competing types of bio-waste processing technology, aerobic digestion (composting) and anaerobic digestion (biogasification). Both technologies depend on composition of wastes, in particular contents of carbon and of nutrients. Seasonal development of bio-waste composition may result in need to adjust composition of processed bio-waste by additives to reach optimum combination of nutrients and carbon or in fluctuation of process parameters that have to be taken into account in process operation. Knowledge of fluctuation of composition of bio-waste during the year may help to select appropriate processing technology²¹.

Although numerous studies on the composition of MSW have been published, there is not too much information of the composition of OFMSW (and especially studies on the composition of household or kitchen bio-wastes are rare). That is why we conducted this study to evaluate differences in composition of household bio-wastes from urban settlement and family houses during one year (four seasons).

2. Material and methods

In this study, municipal household bio-waste was monitored at 18 households in the Czech Republic. Nine of them were households at individual family houses with gardens located in small towns and villages. Remaining nine households were apartment households at apartment buildings heated by central heating system without any gardens, located in cities. Detailed description of households is shown in Table 1. The system of separate waste collection (paper, plastics, glass, tetrapack packages) is operated in all municipalities. Residents of both types of households belong to the middle class and they buy their foodstuff in supermarkets or smaller local stores.

Household bio-waste was classified into 8 fractions according to origin and material similarity with the premise of its specific behavior under aerobic or anaerobic treatment: 1) fruits (other than citrus),

vegetables and room plants, 2) citruses, 3) baked goods, 4) nonrecyclable paper, 5) wood, 6) teabags and coffee residues 7) egg shells and 8) bio-waste improper for composting. The individual fractions were weighed and data were recorded at weekly intervals with an accuracy of 1 g.

The average quantities and composition of household bio-waste per capita were calculated as the arithmetic average of the values of the individual household measurements and the number of persons permanently residing in the given households.

Table 1: Description of households

Family house No.	Town/village	Members	Appartment No.	City	Members
1	Telč	5	1	Brno	2
2	Nová Říše	3	2	Praha	3
3	Bohuslavice	1	3	Brno	4
4	Přetluky	2	4	Praha	3
5	Telč	2	5	Praha	3
6	Brtnice	2	6	Praha	2
7	Hladov	4	7	Praha	2
8	Bohuslavice	3	8	Praha	4
9	Bohuslavice	2	9	Praha	2

3. Results and discussion

Quantities and composition of household bio-waste fractions are shown in Table 2 and Table 3, respectively, as the arithmetic average value of wet mass measured in family houses and in apartments. Fig. 1 and Fig. 3 illustrate the average percentual ratio of bio-waste composition relative to types of monitored households. Fig. 2 and Fig. 4 illustrate the average wet mass of household bio-waste per capita a quarter.

Table 2. Total amount of household bio-waste components per capita a year (family houses).
Data are reported in [g].

Family house No.	fruits, vegetable plants	citruses	aked goods	paper	wood	coffee, tea bags	eggshells	uncompostable bio-waste
1	55636	116	0	9620	22	26	141	9903
2	15680	5385	5931	623	10612	6084	3467	4528
3	10115	524	2240	415	38000	1430	1580	1200
4	21124	1034	0	386	27	80	140	44
5	1593	492	73	1748	5958	790	389	281
6	107745	994	6450	1067	107	1148	5556	9608
7	15389	5303	17210	3572	3542	2594	2052	7733
8	62255	508	2201	1004	3892	3684	3400	13484
9	26682	120	8	124	76	1299	278	165
average	35135	1609	3791	2062	6915	1904	1889	5216
stan. dev.	33940	2142	5630	3020	12194	1949	1914	5113

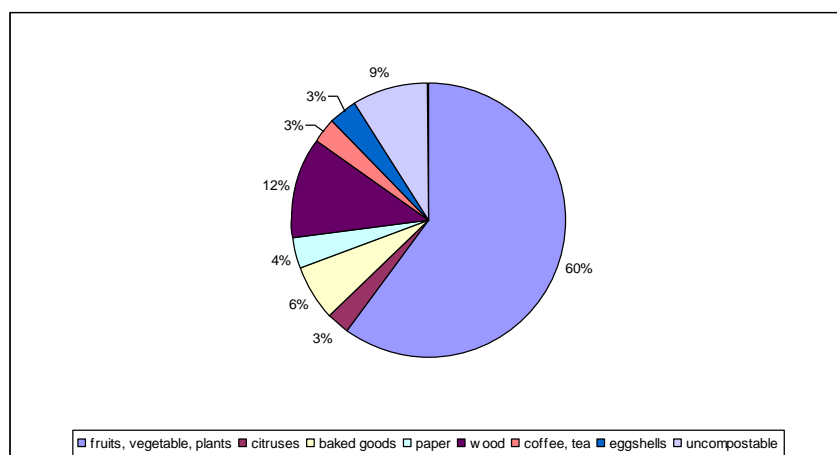


Fig. 1. Average ratio of household bio-waste components (family house). Data are reported as % on wet weight basis (%w/w).

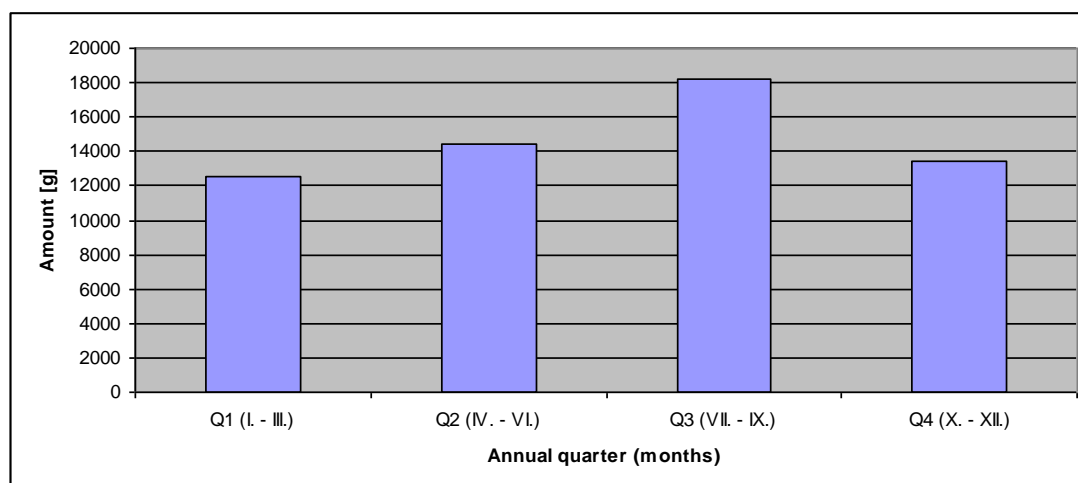


Fig. 2. Average amount of household bio-waste per capita a quarter (family house)

Table 3. Total amount of household bio-waste components per capita a year (apartments). Data are reported in [g].

Apartment No.	fruits, vegetable plants	citruses	aked goods	paper	wood	coffee, tea bags	eggshells	uncompostable bio-waste
1	977	120	136	457	29	1558	242	42
2	7102	397	1075	206	417	688	569	680
3	3707	162	329	406	220	1115	292	57
4	8165	214	97	329	5	5521	3150	23
5	26913	466	10398	716	37	2054	1542	319
6	1911	376	31	86	16	2167	0	175
7	90654	20181	1736	1846	106	4515	4841	1866
8	99539	19844	2076	994	87	4254	5863	1710
9	106289	18422	1688	1074	163	3625	0	0
average	38362	6687	1952	679	120	2833	1833	541
stan. dev.	46150	9609	3265	552	133	1693	2245	739

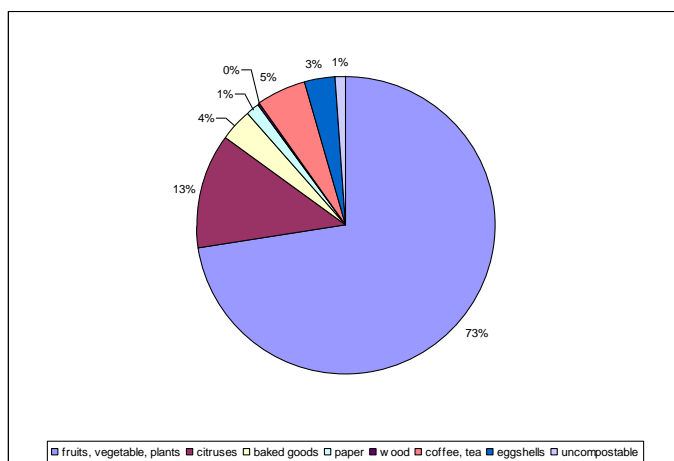


Fig. 3. Average ratio of household bio-waste components (apartments). Data are reported as % on wet weight basis (% w/w).

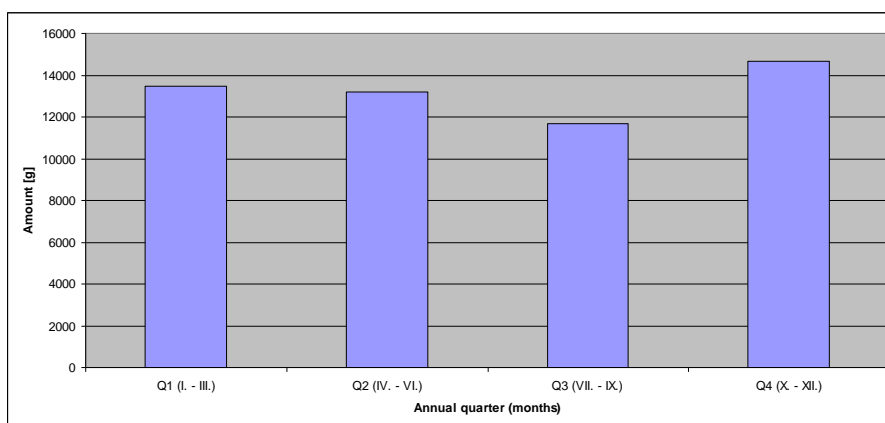


Fig. 4. Average amount of household bio-waste per capita a quarter (apartments)

Total average production of household bio-waste was 58.5 kg in family houses and 53.0 kg in apartments per capita in year, respectively. These values are consistent with Hanc and Havel^{21, 22}. The masses of bio-waste fractions measured at family houses are difficult to compare with a national study carried out by Hanc²¹ because by this study all the bio-waste including garden waste was monitored. Relevant values measured at apartments are fully consistent with the results of Hanc²¹. In a general point of view found data are similar to values at foreign studies as^{23, 24, 25}.

It can be seen that the ratio of bio-waste improper for composting is very small (about 1 % of wet mass) at apartment households while the ratio of bio-waste improper for composting at family house households is about 9 % of wet mass. This can be caused by the breeding of small domestic animals for the meat and the subsequent production of viscera, bones, leathers etc. On the other hand, households in apartment buildings purchase meat that has already been processed and in the place of consumption the bio-waste production is minimal already.

Fig. 2 and Fig. 4 show that bio-waste production in apartment households is more stable in comparison with the bio-waste production in family house households where the differences between minimal and maximal bio-waste quarterly production were 12% or 18 %, respectively. This is consistent with the results of Hanc²¹ and Krogmann²⁶, who found that the amount and composition of indoor waste are independent of the time of year.

Differences in quarters of the largest and the smallest bio-waste production can be seen as well. At family house households the largest production was monitored in the third quarter. That can be caused by harvesting of gardens and crop processing. The smallest production of bio-waste was monitored in the first quarter when households' own fruit and vegetable supplies were consumed and the supply of

fresh fruits and vegetables in local shops was not large. As mentioned above, bio-waste production in apartment households did not differ too much during the year. The largest production of bio-waste was monitored in the fourth quarter. It may be caused by increasing kitchen raw materials consumption during Christmas and New Year holidays. The smallest production of bio-waste was monitored in the third quarter. Maybe it was caused by the fact that residents of the apartments spent part of the measured period outside their household because they took a holiday.

4. Conclusions

A study of the amount and composition of household bio-waste was carried out in selected households in family houses and apartment buildings for one year.

The composition and the amount of bio-waste monitored in selected households through four seasons was almost invariable. Fruit and vegetable waste prevailed. Bio-waste monitored at family houses was affected by seasonal garden activity. Total average production of household bio-waste was almost the same in family houses households and apartment household. The main difference of bio-waste production in these types of households was the production of bio-waste improper for composting when the production of mentioned waste was nine times larger in family house households compared to apartment households.

References

1. Jędrzak, A., Szpadt, R., 2006. *Określenie metodyki badań składu sitowego, morfologicznego i chemicznego odpadów komunalnych*. NFOŚiGW. Kamieniec Wrocławski, Zielona Góra. Metodyka rekomendowana przez Ministerstwo Środowiska – Departament Gospodarki Odpadami
2. Strzelczyk, M., 2014. Pilot study of generation and disposal of municipal solid wastes in selected household in rural areas in the south-western Poland. *Polish Journal of Chemical Technology*, 16, 2, 56 – 62, DOI: 10.2478/pjct-2014-0030Jamróż, Generowicz 2012
3. Jamróż, A., Generowicz, A., 2012. Tendencje zmian nagromadzenia odpadów komunalnych na przykładzie małego miasta. *Czasopismo techniczne: Środowisko*. Wyd. Politechniki Krakowskiej. Kraków. 4, (109), 101 – 112.
4. Organization for Economic Co-operation and Development (OECD), 2008. Environment Data: Compendium 2006 – 2008. <<http://www.oecd.org>>.
5. Asase, M., Yanful, E. K., Mensah, M., Stanford, J., Amponsah, S., 2009. Comparison of municipal solid waste management systems in Canada and Ghana: a case study of the cities of London, Ontario, and Kumasi, Ghana. *Waste Management* 29, 2779 – 2786.
6. Parizeau, K., Maclaren, V., Chanthy, L., 2006. Waste characterization as an element of waste management planning: lessons learned from a study in Siem Reap, Cambodia. *Resources, Conservation and Recycling* 49, 110 – 128.
7. Iqbal, M. K., Shafiq, T., Ahmed, K., 2010. Characterization of bulking agents and their effect on physical properties of compost. *Bioresource Technology* 101, 1913 – 1919.
8. Den Boer, E., Jędrzak, A., Kowalski, Z., Kulczycka, J., Szpadt, R., 2010. A review of municipal solid waste composition and quantities in Poland. *Waste Management* 30, 369 – 377.
9. Burnley, S. J., 2007. A review of municipal solid waste composition in the United Kingdom. *Waste Management* 27, 1274 – 1285.
10. Burnley, S.J., Ellis, J.C., Flowerdew, R., Poll, A.J., Prosser, H., 2007. Assessing the composition of municipal solid waste in Wales. *Resources, Conservation and Recycling* 49, 264 – 283.
11. European Commission, 2007. Project LCA Biowaste on Guidelines for Member States on Applying Life Cycle Thinking to Management of Biodegradable Waste. <<http://viso.jrc.ec.europa.eu/lca-biowaste/project.htm>>.
12. Nelles, M., Arena, U., Bilitewski, B., 2010. Thermal waste treatment – an Essentials component of a sustainable waste treatment system. *Waste Manage.* 30, 1159 – 1160.
13. Meyer-Kohlstock, D., Hädrich, G., Bidlingmaier, W., Kraft, E., 2013. The value of composting in Germany – Economy, ecology, and legislation. *Waste Management* 33, 536 – 539.

14. Morris, J., Scott Matthews, H., Morawski, C., 2013. Review and meta-analysis of 82 studies on end-of-life management methods for source separated organics. *Waste Management*. 33, 545 – 551.
15. Zhang, R., El-Mashad, H.M., Hartman, K., Wang, F., Liu, G., Choate, C., Gamble, P., 2007. Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 98, 929 – 935.
16. Lebersorger, S., Schneider, F., 2011. Discussion on the methodology for determining food waste in household waste composition studies. *Waste Management* 31, 1924 – 1933.
17. Manfredi, S., Tonini, D., Christensen, T.H., 2010. Contribution of individual waste fractions to the environmental impacts from landfilling of municipal solid waste. *Waste Management* 30, 433 – 440.
18. Thomsen, N. I., Milosevic, N., Bjerg, P. L., 2012. Application of a contaminant mass balance method at an old landfill to assess the impact on water resources. *Waste Management* 32, 2406 – 2417.
19. Beylot, A., Villeneuve, J., Bellenfant, G., 2013. Life cycle assessment of landfill biomass management: sensitivity to diffuse and combustion air emissions. *Waste Management* 33, 401 – 411.
20. Erdal, I., Demircan, V., Aynaci, D., Etkinci, K., 2017. Agro-economic analysis of compost derived from organic kitchen wastes. *Infrastructure and Ecology of Rural Areas Nr II/2/2017*, 747 – 755.
21. Hanč, A., Novák, P., Dvořák, M., Habart, J., Švehla, P., 2011. Composition and parameters of household bio-waste in four seasons. *Waste Management* 31, 1450 – 1460.
22. Havel, M., 2016 Jak třídíme bioodpad a jak se dále využívá? Available at: <<https://www.estav.cz/cz/3280.jak-tridime-bioodpad-a-jak-se-dale-vyuziva>>
23. Alibardi, L., Cossu, R., 2015. Composition variability of the organic fraction of municipal solid waste and effects on hydrogen and methane production potentials. *Waste Management* 36, 147 – 155.
24. Favaro, L., Alibardi, L., Lavagnolo, M. C., Basaglia, M., Cossu, R., Casella, S., 2011. Looping for robust and efficient H₂-producing microbes. In: *Proceedings of Sardinia 2011, Thirteenth International Waste Management and Landfill Symposium*, S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy; 3 – 7 October 2011, CISA Publisher, Italy.
25. Edjabou M. E., Petersen C., Scheutz, Ch., Astrup, T. F., 2016. Food waste from Danish households: Generation and composition. *Waste Management* 52, 256 – 268.
26. Krogmann, U., 1999. Effect of season and population density on source-separated waste composts. *Waste Management and Research* 17, 109 – 123.

Porovnání složení a produkce domovního bioodpadu z rodinných domů a bytových jednotek

Bohdan STEJSKAL^a, Anna MALSOVÁ^a, Anna BÁREKOVÁ^b

^a Mendelova univerzita v Brně, Agronomická fakulta, Ústav aplikované a krajinné ekologie, Zemědělská 1, 613 00 Brno, e-mail: bohdan.stejskal@mendelu.cz

^b Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, Fakulta zahradníctva a krajinného inžinierstva, Katedra krajinného plánovania a pozemkových úprav, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovenská republika

Souhrn

Biologicky rozložitelné odpady tvoří téměř polovinu tuhých komunálních odpadů. Charakteristika domovního bioodpadu je důležitá pro určení nevhodnější metody jeho zpracování. V tomto článku jsou popsány rozdíly ve složení a množství bioodpadu pocházejícího z domácností rodinných i bytových domů, sledovaných po dobu jednoho roku. Roční měrná produkce bioodpadů z rodinných domů i bytů byla téměř stejná. Domovní bioodpad je tvořen zejména odpady z ovoce a zeleniny; tvoří zhruba 60 % domovních bioodpadů v rodinných domech a 73 % bioodpadů z domácností. Produkce biologického odpadu nevhodného pro kompostování byla devětkrát větší v rodinných domech ve srovnání s bytovými domácnostmi. Výsledky tohoto výzkumu by mohly být využity ke srovnání dalších studií a mohly by být použity ke stanovení vhodné technologie zpracování biologického odpadu v závislosti na místě a termínu produkce bioodpadu.

Klíčová slova: biologicky rozložitelný odpad, domovní odpad, složení odpadů, množství odpadů

Organic fraction of municipal solid waste and its high-solids anaerobic digestion

Jiří RUSÍN, Kateřina CHAMRÁDOVÁ

Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, Institut environmentálních technologií, 17. listopadu 2172/15, 70833 Ostrava Poruba, Czech Republic
e-mail: jiri.rusin@vsb.cz

Summary

Within the framework of a project of the Czech Republic's Technological Agency, the main objective of which is to develop a semi-continuous container biogas station able to process the undersize fraction of municipal solid waste, laboratory tests of high-solids anaerobic digestion of the undersize - predominantly organic fraction (OFSKO) were carried out. The MSW samples were obtained at the Ostrava Hrušov landfill site and were subjected to two-stage separation without crushing. The undersize fraction separated by an industrial rotary drum sieve with holes of 80 mm diameter was separated by a lab-scale drum sieve with 15x15 mm and 24x24 mm holes. The undersize fractions showed biogas production of 0.125 and 0.181 $m_N^3 kg_{TS}^{-1}$, respectively.

Keywords: municipal waste, organic fraction, undersize fraction, OFMSW, high solids anaerobic digestion, co-fermentation, biogas

Introduction

The amount of mixed (residual) municipal solid waste in the Czech Republic has been slowly increasing as well as the bio-waste content which is reaching 50 wt. % [1-3]. The biowaste content is going to be increasing in the coming years [4]. Mandatory separate collection of biological waste and landfill ban from 2024 should fight these trends. By 2030, the Czech Republic should recycle 65 % of municipal waste. Due to the high moisture content the co-combustion of organic (biodegradable) fraction of the municipal solid waste (OFMSW) is difficult. One possibility is waste treatment through anaerobic digestion. Although some point to the simplicity of landfill biogas collecting technology, specialized anaerobic bioreactors are promising solution. The OFMSW moisture content is not so high as to be clearly advantageous to use a wet process. Wet process is applied in particular if it is preceded by wet sorting. Dry anaerobic process is now relatively common in the west although it is more difficult to find a use for digestate. Separated solids of a liquid digestates and whole solid digestates generally go through final aerobic stabilization before landfilling or use as soil additives or possibly as fertilizers. Development of various high-solids processes is still ongoing. It is not yet clear which technology is the benchmark [5]. Recently, there is a growing interest in bioreactor units with lower capacities. VSB - Technical University of Ostrava is working on the project of the Technology Agency of the Czech Republic EPSILON TH01030513 with the aim to develop a mobile container anaerobic bioreactor for the treatment of various biowaste, including OFMSW, using the semi-continuous semi-dry process. This technology is likely to find the greatest use in developing countries, where the undersize fraction or OFMSW contains the most biodegradable mass and the construction of large processing plants is less advantageous. A demonstrational biogas plant will be put into operation in AGRO-EKO Ltd. Albrechtice. The aim of the research presented in this article was to verify the feasibility of OFMSW high-solids anaerobic single digestion with continuous biomass stirring and the specific methane yields. For example Dong-Hoon a Sae-Eun used horizontal-type cylindrical paddle-stirred bioreactor to co-digest various OFMSW with livestock and food wastes mainly at 30 % total solids and 40 days hydraulic retention time and found the results comparable to conventional wet digestion [6]. European high-solids OFMSW digestion systems suppliers (Valorga, Kompogas, Dranco) agreed on continuous single stage mesophilic or thermophilic mode of operation [7] but used stirring / agitation methods and associated equipment are very different. The methane yield is difficult to compare due to different feedstock mixtures and different conditions but the high-solids process robustness seems to be confirmed [8]. A two-stage anaerobic

process consisting of a rotary-drum leaching bed and an anaerobic filter methanizer should theoretically enable one of the highest methane yields of a “high-solids systems”. For example Walter measured OFMSW methane production of $0.2 \text{ m}_N^3 \text{ kg}_{\text{VS}}^{-1}$ for this system [9]. Bolzonella measured at 20 % total solids in the reactor the methane production only of $0.158 \text{ m}_N^3 \text{ kg}_{\text{VS}}^{-1}$ even in the thermophilic process [10].

Experimental

Materials

Due to the anticipated use of the developed container bioreactor, especially in the developing countries, samples of the undersize fraction were prepared without the prior crushing of solid municipal waste. In cooperation with OZO Ostrava Ltd. samples of fresh MSW from the areas Ostrava Hrabůvka and Ostrava Bělský les (B14 and B18 districts with housing estates and mixed type of buildings), were gathered at municipal waste dump in Ostrava Hrušov. The samples were separated in two stages by rotary drum separators (trommelscreens). First stage separation was carried out using the industrial separator Terra Select Trommelscreen T4 with circular holes of 80 mm, (see Fig. 1). Second stage separation was done by small portable drum sieves with square holes, (see Fig. 2). The resulting highly organic – undersize fraction (OFMSW) contained all particles which passed through a sieve with holes a) 15x15 mm (November 2015) and b) 24x24 mm (April 2015). Samples of OFMSW (substrate) were analyzed in university laboratories and in MORAVA Laboratory Ltd. Prior to the digestion test, OFMSW was stored at a temperature below 20 °C in closed containers and was not otherwise conditioned. Due to the inaccessibility of the solid inoculum in the vicinity the reacting suspension (liquid slurry or “digestate”) from the 1st stage of the mesophilic agricultural biogas plant Pustějov II was used as starting substrate - inoculum containing active methanogenic microorganisms. The typical parameters of inoculum and OFMSW samples are shown in Table 1.



Figure 1. Drum sieve with Ø 80 mm openings



Figure 2 - Drum sieve with 15x15 mm openings

Table 1. Parameters of inoculum and substrate

Parameter	Mark	Unit	Inoculum	OFMSW ≤15 mm	OFMSW ≤24 mm	
Material density (100 % TS)	ρ_{TS}	kg m_{TS}^{-3}	1569	2036	1991	
Material density (actual TS)	ρ	kg m^{-3}	1046	1539	1591	
Total solids	TS	%	8.1	52.0	59.70	
Volatile solids (Loss on ignition)	VS	% _{TS}	75.3	40.9	38.50	
Total organic carbon	TOC		35.1	19.4	20.4	
Carbon	C		35.2	19.7	20.7	
Hydrogen	H		7.1	2.5	2.7	
Nitrogen	N		6.9	0.9	1.1	
Sulfur	S		0.7	0.8	1.5	
Oxygen	O		39.2	13.4	14.7	
Chlorine	Cl		-	0.22	0.36	
Total combustibles	\dot{C}		89.0	41.6	39.2	
Volatile combustibles	V		81.9	37.0	35.1	
Fixed carbon	FC		7.1	4.6	4.1	
pH-H ₂ O	pH		-	7.9	6.5	6.2
Volatile fatty acids C2-C5	VFA		%	0.2	4.54	3.39
Aerobic activity	AT ₄		$\text{mg O}_2/\text{g}_{TS}$	-	60.4	62.0
Ash	A		% _{TS}	24.70	59.1	61.5
Lipids	CL	3.50		3.18	2.41	
Carbohydrates	CH	0.10		1.61	0.55	
Starch	ST	3.00		5.54	2.78	
Fiber	CF	10.00		3.51	7.50	
Proteins	CP	3.00		0.68	0.69	
Nitrogen-free extract	NFE	11.00		24.40	15.80	
Nitrogenous compounds	NC	45.00		5.90	6.61	
Ammonia nitrogen	N _{NH4+}	3.30		0.01	0.12	
Nitrate nitrogen	N _{NO3-}	0.800		0.001	0.003	
Phosphorus	P	1.0		0.19	0.15	
Calcium	Ca	2.75		3.53	2.92	
Potassium	K	5.3		0.41	0.40	
Magnesium	Mg	0.9		0.38	0.20	
Arsenic	As	mg kg_{TS}^{-1}		2.3	4.0	5.8
Cadmium	Cd		0.5	1.2	1.0	
Cobalt	Co		0.3	7.0	5.5	
Chromium	Cr		11.3	154.0	12.2	
Cuprum	Cu		700.0	84.3	61.7	
Iron	Fe		3500	24800	11800	
Nickel	Ni		33.2	58.7	7.8	
Lead	Pb		16.1	72.0	15.9	
Zinc	Zn		650.0	1320.0	104.0	
Molybdenum	Mo		3.1	3.9	0.5	
Mercury	Hg		0.1	2.2	0.1	
Enterococcus	ENT		KTJ g_{TS}^{-1}	5×10^1	5×10^1	8×10^4
Thermotolerant coliform bacteria	TCB			5×10^1	5×10^1	5×10^1
Escherichia coli	EC			5×10^1	5×10^1	5×10^1
Salmonella	SAL		positive / neg.	negative	negative	negative
Listeria monocytogenes	LM	positive / neg.	negative	negative	negative	
Clostridium perfringens	CP	KTJ g^{-1}	1×10^5	7×10^4	7×10^4	
Total number of microorganisms	TNM		5×10^6	1×10^8	2×10^7	
Yeast	Y		5×10^1	4×10^3	4×10^5	
Mold	M		5×10^1	7×10^1	2×10^5	
Thermophilic microorganisms	TM		4×10^6	1×10^7	4×10^5	
Mesophilic bacteria	MB		5×10^6	1×10^8	2×10^5	
Psychrophilic bacteria	PB		3×10^6	1×10^8	2×10^6	

Methods

Originally, the development of a special lab-scale bioreactor of 0.4 m³ working volume with scraper conveyor stirring system was considered. This stirring system had to work according to the EWA aerobic fermenter stirring (re-layering) system principle [11]. Due to the reduction of government subsidies by 20 % only the already existing and modified horizontal cylindrical bioreactor of custom design (0.3 m³ working volume) with axial paddle stirrer was used for the coarser fraction test, see Fig. 3. The stirrer was most of the time running only 1 minute every 11 minute at the speed of 24 min⁻¹. The reactor was fed manually once a working day just after the digestate sample removal. The solid digestate was taken out through the neck at the bottom using a screw conveyor. There was just very slight aeration of the biogas space during feeding/removal. The heating of the batch was ensured by electric heaters through the reactor wall.

For the finer fraction test the rotary drum reactor INFORS HT Terrafors IS with a working volume of 0.013 m³ was used (see Fig. 4). The drum continuous rotation around the horizontal axis was set to the lowest possible setting of 0.1 min⁻¹. The reactor was fed manually once a working day just after the digestate sample removal. The solid digestate was taken out through the neck in the lid using a ladle. There was just very slight aeration of the biogas space during feeding/removal. The heating of the batch was ensured by water circulating in the duplicator jacket.

The raw biogas production was measured continuously using Ritter TG05 drum gas-meter (made of transparent PVC, calibrated to water, 0,001-0,060 m³ h⁻¹) and the gas was further fed to laboratory fume hood. The biogas volume was recalculated to 0°C, 1 atm under dry conditions. The biogas composition was measured once a day at 8:30 with a portable Geotechnical Instruments (UK) Ltd. "Biogas5000" analyzer with dual wavelength IR sensors for CH₄ (0-70% ± 0.5%) and CO₂ (0-60% ± 0.5%) and electrochemical sensors for O₂ (0-25% ± 1.0%), H₂ (0-2000 ppm ± 2.0% FS) and H₂S (0-5000 ppm ± 2.0% FS). The fast response analyzer circulated a biogas sample (1 – 2 liter) through the reactor valves. The composition of biogas was measured once at hourly intervals for 24 h a day to correct the daily mean methane content. Upon completion of the test, the average value of the biogas and methane specific production was calculated.



Figure 3. Horizontal bioreactor



Figure 4. Rotary drum bioreactor

The pH value of the substrate and the batch / digestate was measured twice a week by a portable WTW 340i pH-meter with SenTix® 410 electrode placed in the reactor after lifting the lid. The volatile fatty acids to total inorganic carbonate concentrations ratio (VFA/TIC) was measured offline by manual titration of 0.05 M H₂SO₄ to two end values (pH 5.0 and 4.4) once every week. The total solids content (TS) was measured by drying 10 – 20 g of the biomass sample at 105 °C to constant weight with the use of halogen analyzer KERN DLB 160-3A (repeatability of 0.2 %) and verified by thermogravimetric analyzer LECO TGA 701, through which the loss on ignition of the dry matter at 550 °C to constant weight (volatile solids - VS) was also determined.

Prior to TGA analysis the samples were stored in a refrigerator at 4 – 8°C. The elemental composition of the dry matter was analyzed using LECO Truspec CHN 628 and S 628 apparatus. The gross calorific value of the dry matter was measured using LECO AC 600 semi-automatic isoperibol calorimeter. The density of the dry matter was measured using the semi-automatic gas pycnometer Thermo Fisher Scientific Pycnomatic ATC with helium according to ISO 18753:2004. The chlorine content was measured by HCl determination after Combustion according to EN 15289:2011.

Results and discussion

Both OFMSW samples had similar total solids content between 50 to 60 % with the VS content around 40 %_{TS}. The VS content was the same or lower than that stated by other authors [12 – 14] and was particularly affected by the way of separation. The C: N ratio around 20 was in line with other authors [15,16]. The sulfur content was higher in the courser fraction and higher (around 1 %_{TS}) than the data stated for example by [17]. The chlorine content well below 0.5 %_{TS} was at the standard level for OFMSW [18]. The 4-day aerobic activity was around 60 mg g_{TS}⁻¹ in both samples and this value is at the bottom of the scale typical for fresh OFMSW [19,20]. We failed to find comparable content data on N-free substances extracted but the lipids content around 3 %_{TS} was relatively low [21]. Also the measured contents of Cu (62 – 84 mg kg_{TS}⁻¹) and Zn (104 – 1320 mg kg_{TS}⁻¹) were rather low [22]. Negative results of the *Salmonella Spp.* and *Listeria monocytogenes* presence are rather surprising. Its presence is probably a more likely scenario [23,24]

The digestion of OFMSW ≤15 mm was performed in the rotary drum reactor for 120 days (April-July 2016). At a temperature of 40°C ± 1°C the daily single dose of substrate in working days was 0.4 to 0.8 kg. At average organic loading rate (OLR) of 7.55 kg_{VS} m⁻³ d⁻¹ and theoretical hydraulic retention time (HRT) of 34 days the total solids content in the reactor increased up to 56 wt%. The average parameters of single-stage mesophilic anaerobic digestion test are shown in Table 2.

The average biogas production intensity calculated from batch volume reached 2.22 m_N³ m⁻³ d⁻¹. This intensity is at the lower limit of the values measured for various OFMSW in other studies [25 – 29]. The main reason certainly is the 4-month storage of the substrate before the test. The OFMSW specific biogas production was 0.065 m_N³ kg⁻¹ and average CH₄ content settled to 59.5 vol. %. This result is consistent with literature data [30 – 33]. For example Freindank [33] states specific methane production of a hand-sorted OFMSW value in the range of 0.04 – 0.09 m³ kg⁻¹ (lab-scale and pilot plant results from Germany and Sweden). 7 to 8 kg_{VS} m⁻³ d⁻¹ can be estimated as the OLR limit value. This for example also states Karnchanawong [34]. Carefully controlled industrial process could probably be running at higher loads. Abbassi-Guendouz states that over 30 % of TS in the reactor the methanogenesis is highly inhibited, which could be the case of this test [35].

The digestion of OFMSW ≤ 24 mm was performed in horizontal cylindrical bioreactor for 40 days (May-June 2015). At a temperature of 39 °C ± 3 °C the daily single dose of substrate in working days was constant at 7.5 kg. At average OLR of 5.40 kg_{VS} m⁻³ d⁻¹ and HRT of 90 days the total solids content in the reactor increased up to 18 wt. %. The average biogas production intensity calculated from batch volume reached 1.91 m_N³ m⁻³ d⁻¹. The OFMSW specific biogas production was 0.108 m_N³ kg⁻¹ and average CH₄ content settled to 57.8 vol. %. The substrate storage time was minimal (1 week) but the biogas production was not much higher than in the previous test probably because of more non-decomposable components (especially plastics and paper) present in the material and not so perfectly stable temperature. To a certain extent, the slight plug-flow of the material in the reactor could have a negative effect, compared to perfect stirring provided in the rotating drum. Process data are shown in table 2.

By comparing the measured CH₄ production with the theoretical value calculated according to the elemental composition of the dry matter using Buswell formula modified by Richards [36] we see that CH₄ yield of 35 – 50 % can be expected. This result can be a little surprising assuming all the likely inhibitory effects of harmful substances. Additionally, the digestate low aerobic activity suggests that in practice it would probably not be necessary to apply a second stage of digestion and after a short aerobic post-treatment the digestate would be stable enough for landfilling.

Table 2. Average parameters of single-stage mesophilic anaerobic digestion tests

Substrate	Substrate total solids	Total solids in the reactor	Organic loading rate	Theoretical hydraulic retention time	Biogas production intensity based on the batch volume	Biogas production		Methane production	Theoretic. methane production	Methane yield
	TS wt%	TS_r wt%	OLR kg _{VS} m ⁻³ d ⁻¹	HRT days	B_r m ³ m ⁻³ d ⁻¹	B_m m ³ kg ⁻¹	B_{TS} m ³ kg _{TS} ⁻¹	M_{TS} m ³ kg _{TS} ⁻¹	M_{TS-teor} m ³ kg _{TS} ⁻¹	η %
Horizontal rotary drum reactor; 0,013 m ³ batch volume; 40±1 °C										
OFMSW ≤15 mm	52.0	42.4	7.55	34	2.08	0.065	0.125	0.075	0.201	37.3
Horizontal cylindrical reactor with paddle stirrer; 0,300 m ³ batch volume, 39±3 °C										
OFMSW ≤24 mm	59.7	16.0	5.40	90	1.91	0.108	0.181	0.105	0.207	50.7

A high-solids digestion raises the question of how to use concentrated digestate. This is a relatively stable material, the landfilling after the stabilization is completed will continue to be possible, but preferably the valuable elements as N, P, K and nitrogenous substances or fiber should be extracted or the material should be used as a whole for example for biochar with adsorption or even catalytic properties production [37].

Only the digestate prepared from OFMSW ≤ 24 mm was analyzed in more detail. The parameters are shown in table 3. The gross calorific value of the digestate was relatively high at 12 – 13 MJ kg_{TS}⁻¹. This was mainly due to the content of residual organic matter, since the inorganic particles settled in the reactor and did not get into the sample.

From the hazardous elements in the undersize fraction particularly Zn, Cu, Cr, were present in higher concentration but Hg, Pb and Ni were also problematic. All these elements have been concentrated during the digestion as well as fiber. It can be assumed that in the sediment these elements are represented so strongly that direct use as substrates for land reclamation according to the *Regulation no. 341/2008 Coll., Addendum no. 5, Table no. 5.1., as amended* [38], would not be possible. As expected, N, P, Ca, K, Mg were also concentrated. The digestate contained high amount of ammonia nitrogen a nitrogenous substances. Contents of toxic organic substances have not been studied. Salmonella and Listeria presence tests gave negative results in OFMSW and also in digestate. Yeasts and moulds were eliminated and other microorganism did not exceed normal values.

Table 3. Digestate parameters

Parameter	Mark	Unit	Standard	Digestate of OFSKO ≤24 mm
Total solids	TS	%	EN 15934:2012	10.84
Volatile solids (Loss on ignition)	VS	% _{TS}	EN 15935:2012	55.70
Total organic carbon	TOC		EN 15936:2012	26.3
Carbon	C		EN 15104:2011	26.4
Nitrogen	N		EN 15104:2011	5.73
Sulfur	S		EN 15289:2011	0.35
Chemical oxygen demand	COD _{Cr}		kg m ⁻³	ČSN ISO 6060
pH-H ₂ O	pH	-	EN 15933:2012	8.29
Volatile fatty acids C2-C5	VFA	%	ISO/TS 17764	0.06
Volatile fatty acids (pH 4,4)	VFA	kg m ⁻³	prof. Weiland (HACH Lange) method	3.90
Total inorganic carbonate (pH 5,0)	TIC			25.30
Digestion stability ratio	VFA/TIC	-		0.15
Total alkalinity	TA _{pH4.5}	mol m ⁻³	EN ISO 9963-1:1995	1000
Aerobic activity	AT ₄	mg O ₂ /g _{TS}	ÖNORM S 2027-1,4	10.7
Ash	A	% _{TS}	EN 14775:2009	44.3
Lipids	CL	mg kg _{TS} ⁻¹	ČSN 467092-7	2.75
Carbohydrates	CH		ČSN 46 7092-22	0.23
Starch	ST		ČSN 560512-16	0.20
Fiber	CF		ISO 6865:2000	12.92
Proteins	CP		ČSN 467092-27	1.18
Nitrogen-free extract	NFE		ČSN 46 7092-24	4.08
Nitrogenous compounds	NC		ČSN 46 7092-4	34.97
Ammonia nitrogen	N _{NH4+}		CEN/TS 16177	3.81
Nitrate nitrogen	N _{NO3-}			0.03
Phosphorus	P		EN 14672:2005	9.83
Calcium	Ca		EN 16174:2012	6.90
Potassium	K			3.42
Magnesium	Mg			0.66
Arsenic	As			4.0
Cadmium	Cd			0.6
Cobalt	Co			9.6
Chromium	Cr			297.0
Cuprum	Cu			155.0
Iron	Fe			10300
Nickel	Ni			158.0
Lead	Pb	22.9		
Zinc	Zn	1330.0		
Molybdenum	Mo	4.5		
Mercury	Hg	ČSN 757440 amalgam		0.3
Enterococcus	ENT	CFU g _{TS} ⁻¹	ISO 7899-2:1984	<5 x 10 ¹
Thermotolerant coliform bacteria	TCB	CFU g _{TS} ⁻¹	ČSN ISO 4832	<5 x 10 ¹
Escherichia coli	EC	CFU g _{TS} ⁻¹	CEN/TR 15214	<5 x 10 ¹
Salmonella	SAL	positive /	ISO 19250:2010	negative
Listeria monocytogenes	LM	positive /	EN ISO 11290:1999	negative
Clostridium perfringens	CP	CFU g ⁻¹	EN ISO 7937:2004	5 x 10 ³
Total number of microorganisms	TNM		EN ISO 4833:2013	9 x 10 ⁶
Yeasts	Y		ISO 21527	<1 x 10 ¹
Moulds	M			<1 x 10 ¹
Thermophilic microorganisms	TM		EN ISO 8199:2007	4 x 10 ⁶
Mesophilic bacteria	MB		EN ISO 6222:1999	3 x 10 ⁶
Psychrophilic bacteria	PB			5 x 10 ⁶

Based on the laboratory experience utility model [39] specifying the design of anaerobic bioreactor agitated by scraper conveyor system was designed. In accordance with this model a prototype mobile container-frame bioreactor has been developed.

Conclusion

The experiments confirmed the possibility of single-stage semi-dry mesophilic anaerobic digestion of the undersize fraction of municipal solid waste separated by the two tommelscreen method. The methane yields are on the level comparable to some hand-sorted organic fraction of municipal solid waste and this is the level from which it makes sense to consider the biogas plant. In practice, co-fermentation with more valuable biomass, however, will surely be necessary. No Salmonella and Listeria monocytogenes presence was detected in the waste and in the digestate. Of the risky elements mainly Zn, Cu and Cr were concentrated in the digestate. It is necessary to expand experimentation and to verify best results on a demonstration unit.

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 Theoretical Aspects of Energetic Treatment of Waste and Environment against Negative Impacts "TEWEP" (2014-2018).

Literature

- [1] Benešová L., Kotoulová Z.: http://www.zeraagency.eu/dokumenty/008005001/1_a1benesova.pdf, staženo 29. března. 2017.
- [2] <http://odpady-online.cz/produkce-bioodpadu-v-cr/>, staženo 29. března. 2017.
- [3] <https://www.czso.cz/csu/czso/produkce-vyuziti-a-odstraneni-odpadu-2015>, staženo 29. března 2017.
- [4] Váňa J.: Koncepce nakládání s komunálními bioodpady v České republice. *Biom.cz* [online]. 2002-01-09 [cit. 2017-03-29]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/koncepce-nakladani-s-komunalnimi-bioodpady-v-ceske-republice>>. ISSN: 1801-2655.
- [5] Jain S. et al.: *Renewable Sustainable Energy Rev* 52, 142 (2015).
- [6] Kim D.H., Oh S.E.: Continuous high-solids anaerobic co-digestion of organic solid wastes under mesophilic conditions. *Waste Management* 31, 9–10 (2011).
- [7] Li Y., Park S.Y., Zhu J.: Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 1 (2011).
- [8] Lissens G. et al: Solid waste digestors: process performance and practice for municipal solid waste digestion. *Water Science and Technology* 44, 8 (2001).
- [9] M. Walker M., Banks, C.J., Heaven S.: Two-stage anaerobic digestion of biodegradable municipal solid waste using a rotating drum mesh filter bioreactor and anaerobic filter. *Bioresource Technology* 100, (2009).
- [10] Bolzonella D. et al: Semi-dry thermophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: focusing on the start-up phase. *Bioresource Technology* 86, 2 (2003).
- [11] <http://www.agro-eko.cz/en/products/aerobic-fermenter-ewa/>, staženo 7. dubna. 2017.
- [12] Peces M., Astals S., Mata-Álvarez J.: Assessing total and volatile solids in municipal solid waste samples. *Environ. Technol.* 35, 24 (2014).
- [13] Nielfa A. et al: Theoretical Methane Production Generated by the Co-Digestion of Organic fraction Municipal Solid Waste and Biological Sludge. *Biotechnology Reports* 5, (2015).
- [14] Karthikeyan O.P., Heimann K., Muthu S.S.: Recycling of Solid Waste for Biofuels and Biochemicals 94, (2016).
- [15] Li Y., Liu H., Su D., Yan F.: Characterization and Thermophilic Anaerobic Digestion of Organic Fraction of Municipal Solid Waste. *Waste and Biomass Valorization* 7, 2 (2016).
- [16] Mandal P. et al: Qualitative assessment of municipal solid waste compost by indexing method. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture* 3, 4 (2014).
- [17] Watanabe N., Yamamoto O., Sakai M., Fukuyama J.: Combustible and incombustible speciation of Cl and S in various components of municipal solid waste. *Waste. Manag* 24, 6 (2004).

- [18] Domalski E.S., Ledford A.E. JR., Bruce S.S., Churney K. L.: The Chlorine Content of Municipal Solid Waste from Baltimore County, Maryland and Brooklyn, New York. National Waste Processing Conference 28, (1986).
- [19] Müller W., Fricke K., Vogtmann H.: Biodegradation of organic matter during mechanical biological treatment of MSW. *Compos. Sci. Util.* 6., 3 (1998).
- [20] Scaglia B., Confalonieri R., D'Imporzano G., Adani F.: Estimating biogas production of biologically treated municipal solid waste. *Biores. Technol.* 101, 2010.
- [21] Vaz F. et al: Valorisation of food waste to biogas. D2.4: Case study for collection schemes serving the Valorsul AD plant. Available online at [http://www.valorgas.soton.ac.uk/Deliverables/VALORGAS_241334_D2-4_rev\[1\]_130316.pdf](http://www.valorgas.soton.ac.uk/Deliverables/VALORGAS_241334_D2-4_rev[1]_130316.pdf).
- [22] Long YY. et al: Heavy metal source analysis in municipal solid waste (MSW): case study on Cu and Zn. *Journal of Hazard Mater.* 186, 2-3 (2011).
- [23] Déportes I., Benoit-Guyod J.-L., Zmirou D., Bouvier M.-C.: Microbial disinfection capacity of municipal solid waste (MSW) composting. *Journal of Applied Microbiology* 85, 2 (1998).
- [24] Bujoczek G., Oleszkiewicz J.A., Danesh S., Sparling R.R.: Co-processing of organic fraction of municipal solid waste and primary sludge--stabilization and disinfection. *Environ. Technol.* 23, 2 (2002).
- [25] Cecchi F. et al: Anaerobic digestion of municipal solid waste: thermophilic versus mesophilic performance at high solids. *Waste Manag. Res.* 9, (1991).
- [26] Mata-Álvarez J., Cecchi F., Pavan P., Bassetti A.: Semi-dry thermophilic anaerobic digestion of fresh and pre-composted organic fraction of municipal solid wastes: digester performance. *Water Sci. Technol.* 27, 2 (1993).
- [27] Vallini G. et al: Recovery and disposal of the organic fraction of municipal solid wastes by means of combined anaerobic and aerobic bio-treatments. *Water Sci. Technol.* 27, (1993).
- [28] Pavan P., Battistoni P., Mata-Álvarez J., Cecchi F.: Performance of thermophilic semi-dry anaerobic digestion process changing the feed biodegradability. *Water Sci. Technol.* 41, 3 (2000).
- [29] Scherer P.A., Vollmer G.R., Fakhouri F., Martensen S.: Development of a methanogenic process to degrade exhaustively the organic fraction of municipal "grey waste" under thermophilic and hyperthermophilic conditions. *Water Sci. Technol.* 41, 3 (2000).
- [30] Fantozzi F., Buratti C.: Anaerobic digestion of mechanically treated OFMSW: Experimental data on biogas/methane production and residues characterization. *Biores. Technol.* 102, (2011).
- [31] Kayhanian M.: Biodegradability of the organic fraction of municipal solid waste in a high-solids anaerobic digester. *Waste Manage. Res* 13, 2 (1995).
- [32] Ghosh S., Henry P. M., Sajjad A., Mensinger C. M.: Pilot-scale gasification of municipal solid wastes by high-rate and two-phase anaerobic digestion (TPAD). *Water Sci. Technol* 41, 3 (2000).
- [33] Freindank T. et al: Midterm Output report – Pilot B in Sweden, O 4.5. Ostfalia University of Applied Sciences, Institute for Biotechnology and Environmental Engineering Wolfenbüttel. (2014).
- [34] Karnchanawong, S., Uparawanna, S.: *Asian Journal on Energy and Environment* 8, 4 (2007).
- [35] Abbassi-Guendouz A. et al: Total solids content drives high solid anaerobic digestion via mass transfer limitation. *Biores. Technol.* 111, (2012).
- [36] Richards B.K., Cummings R.J., White T.E., Jewell W.J.: Methods for kinetic analysis of methane fermentation in high solids biomass digesters. *Biomass Bioenergy Res* 1, 2 (1991).
- [37] Fu D. et al: A novel solid digestate-derived biochar-Cu NP composite activating H₂O₂ system for simultaneous adsorption and degradation of tetracycline. *Environ. Pollution* 221, 2017.
- [38] Decree No 341/2008 Coll., on details on biodegradable waste disposal. (in Czech)
- [39] VYSOKÁ ŠKOLA BĀŇSKÁ – TECHNICAL UNIVERSITY OF OSTRAVA. Apparatus for anaerobic digestion of a liquid batch. Originator: Jiří RUSÍN. Czech Republic. Utility model no. CZ 29831 U1. 27.09.2016.

Organická frakce tuhého komunálního odpadu a její vysokosušínová anaerobní digesce

Jiří RUSÍN, Kateřina CHAMRÁDOVÁ

Vysoká škola báňská-Technická univerzita Ostrava, Institut environmentálních technologií, 17. listopadu 2172/15, 70833 Ostrava Poruba, e-mail: jiri.rusin@vsb.cz

Souhrn

V rámci projektu Technologické agentury České Republiky, jehož hlavním cílem je vyvinout (semi)kontinuálně pracující kontejnerovou bioplynovou stanici schopnou zpracovávat podsítnou frakci tuhého komunálního odpadu, byly provedeny laboratorní zkoušky vysokosušínové anaerobní digesce podsítné – převážně organické frakce (OFSKO). Vzorky SKO byly získány na skládce Ostrava Hrušov a bez drcení podrobeny dvoustupňové separaci. Podsítná frakce oddělená průmyslovým bubnovým sítem s otvory průměru 80 mm byla separována laboratorním bubnovým sítem s otvory 15x15 mm a 24x24 mm. Zkoušky podsítné frakce prokázaly produkci bioplynu 0,125 a 0,181 m_N³ kg_{TS}⁻¹.

Klíčová slova: komunální odpad, organická frakce, podsítná frakce, OFSKO, vysokosušínová anaerobní digesce, kofermentace, bioplyn

Stabilization/solidification of zinc containing sludge using Portland cement

Štěpán VINTER^a, Maria Teresa MONTANES^b, Vratislav BEDNAŘÍK^a

^a Department of Environmental Protection Engineering, Tomas Bata University in Zlin, Faculty of Technology, Vavreckova 275, 762 72, Zlin, Czech Republic
e-mail: bednarik@ft.utb.cz

^b Ingeniería Electroquímica y Corrosión. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Universitat Politècnica de Valencia (Polytechnic University of Valencia), Camino de Vera s/n, 46022, Valencia, Spain
e-mail: tmontane@iqn.upv.es

Summary

Stabilization/Solidification process using Portland cement was applied for the treatment of sludge from hot-dip galvanization process. It is a process aimed at protecting and improving the quality of steel parts against the corrosion and oxidation caused by the humidity. Ordinary Portland cement was chosen as a binder for its affordability as a one of the cheapest type of binder and well known for its usability for hazardous waste treatment. Effectiveness of the process was evaluated using leaching tests according to both the EN 12457-4 standard and the Toxicity Characteristic Leaching Procedure. The effect of the mixture composition on the process was analysed in terms of the extract toxicity and ability to retain pollutants in the concrete matrix. Furthermore, the obtained data were evaluated using statistical analysis, namely, multi-level factorial design of experiment. This paper deals with the waste from the pre-treatment of steel pieces by degreasing and chemical cleaning the surface before the hot-dip galvanization process. This waste does not meet the regulatory levels of the pollutant leaching and thus its treatment is required before land disposal. The aim of this study was to stabilize and solidify this toxic waste and thus fulfil the limit values required for land disposal.

Keywords: zinc plating waste; stabilization/solidification; leaching tests; toxicity.

Introduction

One of the most widely used methods for surface treatment of various industrial products is metal plating, which, however, produces a large amount of waste containing mainly zinc and other toxic metals. The waste sludge from the pre-treatment process contains mainly the iron oxides (rust) and other impurities removed from the surface and, of course water (content of solid particles is typically about 30 % by weight). In the last stage of the pre-treatment process, the treated surface is dipped in a solution of zinc ammonium chloride ($ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$), and then the surface is immersed into a molten zinc bath at 450 °C, in which a thin layer of zinc (150 µm) on the surfaces is gained. This final procedure generates a large amount of dust waste containing zinc, ammonium and chlorides¹.

Significant problems of metal-containing sludge or similar waste from metal industry are a release of pollutants to surface and ground water. A usual way for the assessment of a waste in Spain is leaching test, which is set by the decree 38414-34 compliance test², in accordance with the European regulations. This paper focuses on the waste treatment by stabilization and solidification. Stabilization/Solidification (S/S) of hazardous wastes is one of the methods used to immobilize pollutants (especially toxic metals) in the matrix and thus to reduce the pollution of the environment. It is used for the treatment of many industrial wastes to improve their physical and chemical properties. The waste is less hazardous after this type of treatment and can be disposed of in a landfill or used as a construction material³⁻⁵.

Many papers on treatment of galvanic waste reported usage of cement or low-cost binders to treat waste as a pre-landfill treatment⁶⁻⁸, but usage of asphalt emulsions⁹ or calcium oxide with activated carbon¹⁰ were also reported. One of the approaches for optimization of the S/S process is the response

surface methodology (RSM), which seems to be a very powerful tool to identify interactions between particular components¹¹. It uses a sophisticated set of statistical and mathematical calculations for modelling and analysis of multiple interactions. An advantage of this method is the ability to predict the interactions among the considered factors and find the best solution¹².

The main goal of this study is to optimize the stabilization/solidification processes for galvanic sludge to find the best ratios between cement addition, waste and water added, and thus to enable a safer way of landfill disposal and minimizing the operational and landfill disposal costs. For this purpose, the relative amount of water, cement and waste added to mixtures were considered and their effect was studied. Consequently, the toxicity of the treated waste extract and the percentage of metals retained were measured to determine the effectiveness of the process.

Experimental

Waste

The sample of waste was obtained from the factory Galvanizadora Valenciana, S.A located in Spain near Valencia. The sludge waste was collected from the filter press, which decreased the water content in the sludge from the first step of pre-treatment of steel pieces prior to immersion in the molten zinc at the bath. According to the European Hazardous Waste List, the sludge should be classified as a hazardous waste with the code 11 01 09, as the sludge and filter cakes containing hazardous substances from chemical surface treatment and coating of metals or other material¹³. The sample of the waste was measured for density and moisture content. Density was obtained by introducing an amount of waste sample into water and measuring the volume of water displaced. The moisture content was determined in accordance with the EN 14346:2006 standard¹⁴. All measurements were carried out in triplicate.

Binder

A commercial binder CEM II/B-L (Cementos El Molino, Spain) based on Portland cement was used for S/S of the sludge waste from hot-dip galvanizing by the cementation process. It contained 65 – 79 % of clinker and 21 – 35 % of calcite¹⁵.

Acid digestion

For the determination of the zinc content in the untreated waste, the mineralization method in sulphuric acid was used. The process was performed in the following way: 5 g of sample were weighted and put into a beaker with 60 ml of 0.5 mol/L H₂SO₄. After that, the mixture was stirred for 15 minutes and after, the liquid phase was filtered through 0.45-micron filter, and then analysed by atomic absorption spectrometry¹⁶.

Stabilization and solidification of sludge waste

The experimental work was designed considering the following parameters:

- Relative amount of water added to the mixture, ranging from 10 to 40 wt. %
- Relative amount of cement in mixture with waste sludge (without added water), ranging from 10 to 55 wt. %

The process of a mixture preparation was as follows: The components (water, cement and waste) were mixed by a laboratory mixer in a plastic cup for 15 minutes, and then the mixture was placed into a plastic tray (30×24×6 cm). The weight of the fresh mixture was recorded, and the mixture was left for 28 days under room temperature and humidity conditions. After 28 days of curing, the mixture was weighted again, and the weight loss was calculated. Then the mixture was subjected to the leaching test

and the values of density were determined for the purposes of a volume balance of the treatment process.

The used mixture nomenclature was W-Y-Z, where Y refers to the relative amount of water added, and Z refers to the relative amount of cement in the mixture with waste sludge. For example, the mixture W-10-40 were prepared by mixing 54 weight units of waste sludge with 36 weight units of Portland cement (i.e. 40 wt. % of cement), and then 10 weight units of water was added (i.e. 10 wt. % of water).

Leaching tests

Leaching tests were performed in triplicate to evaluate the release of toxic metals (iron and zinc) from untreated waste, cement used and the mixtures after 28 days of curing. Leaching tests were performed using two mediums: distilled water and acetic acid.

Leaching test using distilled water

European regulations¹⁷ establish the criteria for the acceptance of waste in landfills, which are based on DIN 38414-S4 compliance test¹⁸. Table 1 shows the leaching limit values for zinc at different types of landfills (for inert, non-hazardous and hazardous waste). For the leaching test, the solidified waste was pulverized to particle size less than 10 mm using mortar and pestle, then 400 ml of distilled water was added to 40 g of the pulverized sample (solid/liquid ratio 1:10) and the suspension was stirred with a magnetic stirrer at room temperature for 24 hours. Then the liquid phase was filtered through 0.45-micron filter, and analysed by atomic absorption spectrometry.

Table 1. Leaching limits values for waste acceptable at landfills, calculated at a liquid to solid ratio (L/S) of 10/1 l/kg, according to European regulations (European Commission 2003) for the acceptance of waste in landfills.

Leaching limit value (mg/kg dry matter) – Leachate classes			
	I.	II. a-b	III.
	Inert waste	Non-hazardous waste	Hazardous waste
Zinc	4	50	200

Leaching tests using acetic acid

The leaching tests using acetic acid were performed in the following way: 40 g of the pulverized sample was weighed and mixed with 640 ml of distilled water (solid/liquid ratio 1/16). Then the pH-value was adjusted to 5.0 ± 0.2 with 0.5 mol/L acetic acid (the maximum volume of acetic acid added was 4 ml per gram of solid sample). After 24 hours under permanent stirring at room temperature, more distilled water was added according to the following equation¹⁶:

$$V \text{ (ml)} = 4 \text{ (ml/g)} \times W \text{ (g)} - A \text{ (ml)} \quad (1)$$

where V is the volume of distilled water to add, in ml; W is the mass of the solid sample, in g; and A is the total volume of acetic acid added, in ml. Thus, the final value of the solid/liquid ratio was equal to 1/20 by weight. The obtained solution, after adding the calculated volume of water, was filtered through a 0.45-micron filter and then was analysed using the toxicity analyser M-500. The zinc concentration was determined by atomic absorption spectrometry.

The leaching test using acetic acid was performed to characterize the waste according the mentioned Spanish regulations and with regulations set by European commission. This test subjects the waste to an acid solution in slowly rotating container and characterizes its hazardous residues. The waste is classified as toxic if its acetic acid extract shows after 15 min at 15 °C the toxicity value EC₅₀ equal or greater than 333.3 TU in the bacterial luminescence test.

Analytical techniques

The effectiveness of the waste treatment was evaluated by chemical analysis of extracts and also by tests of eco-toxicity, which complement each other in the classification of waste according to the catalogue as hazardous or non-hazardous.

Atomic absorption spectrometry

The concentrations of metals were determined by means of a PerkinElmer model AAAnalyst 100 atomic absorption spectrometer (PerkinElmer Inc., USA) using an air-acetylene flame. Instrumental parameters were adjusted according to the manufacturer's recommendations: spectral bandwidth of 0.2 nm, wavelength of 325.7 nm and an operating lamp current of 5 mA (Zn). The parameters for iron were as follows: spectral bandwidth: 0.1 nm, wavelength 372 nm and operating lamp current of 10 mA. The calibration solutions for the determination of zinc were prepared from ZnCl₂ in a range from 1 to 6 mg/L and the calibration solution for the determination of iron were prepared from (NH₄)₂FeSO₄·6H₂O in a range from 10 to 100 mg/L.

Toxicity

The toxicity of extracts of solidified waste samples was tested using the Microtox model M-500 Analyser (Strategic diagnostic Inc., USA) on the marine bioluminescent bacteria *Vibrio fischeri*, which it is one of the most sensitive microorganisms across a wide range of chemicals. The toxicity was expressed in n-TU (toxicity units) as the dilution that caused a 50 % reduction in the bioluminescence after 15 min exposure. Assays were carried out at 15 °C, salinity level of 2 % NaCl and pH range of 6 –8. The value of half maximal effective concentration (EC₅₀) was calculated from the data by the MicrotoxOmni software supplied by the instrument manufacturer.

Statistical analysis

In order to find the optimal mixture composition, data obtained in leaching and toxicity tests, as well as the values of the mass and volume increase, were subjected to statistical analysis known as Response Surface Method¹⁹ using the Statgraphics Centurion XVI software. The main observed factors were contents of cement and water. Other measured parameters such as: volume increase, mass increase, zinc leached into distilled water, toxicity and ability to retain pollutants were response variables. The multilevel analysis was performed to obtain the Pareto charts and significant proof of influence cement or water in the mixtures.

Results and discussion

The untreated waste sample examination

As is shown in Figure 1a, the untreated sludge had a brownish colour and pasty consistency due to its high moisture content of 75 wt. %. The measured data for the untreated waste sample are summarized in Table 2. The analysis of solutions obtained by the acid digestion procedure showed that the content of zinc in the dry matter of sludge waste was 328 g/kg. As reported in the literature, iron ions could affect the efficiency of zinc immobilization in the stabilization/solidification processes¹⁰. However, iron was detected in the tested sample of waste only in a negligible amount.

Table 2. Characterization of waste and cement

Parameter	Waste	Cement
Characteristics of the untreated material:		
Zinc in dry matter (g/kg)	328.0 ± 0.85	0.0033 ± 0.0029
Moisture content (wt. %)	74.96 ± 0.5	< 0.1
Bulk density (g/cm ³)	1.67 ± 0.04	1.51 ± 0.03
Characteristics of the water leachate		
Leached zinc (g/kg)	179.9 ± 4.59	0.0001 ± 0.00003
Retained zinc (%)	45	96
Characteristics of the acetic acid leachate		
Leached zinc (g/kg)	222.1 ± 3.64	0.0006 ± 0.0002
Retained zinc (%)	29	86
Leachate toxicity (EC ₅₀ (TU))	22234.5 ± 884.5	636 ± 100

The content of zinc in the extract of the cement was also determined. Table 2 also shows the mean values of triplicate analysis of the cement sample. Zinc content (mg/kg dry matter) in cement was negligible, but in a comparison to values obtained by Ogunbileje²¹, were it was 400 times lower. The toxicity level of the cement was negligible prior to toxicity determined in the sludge waste.

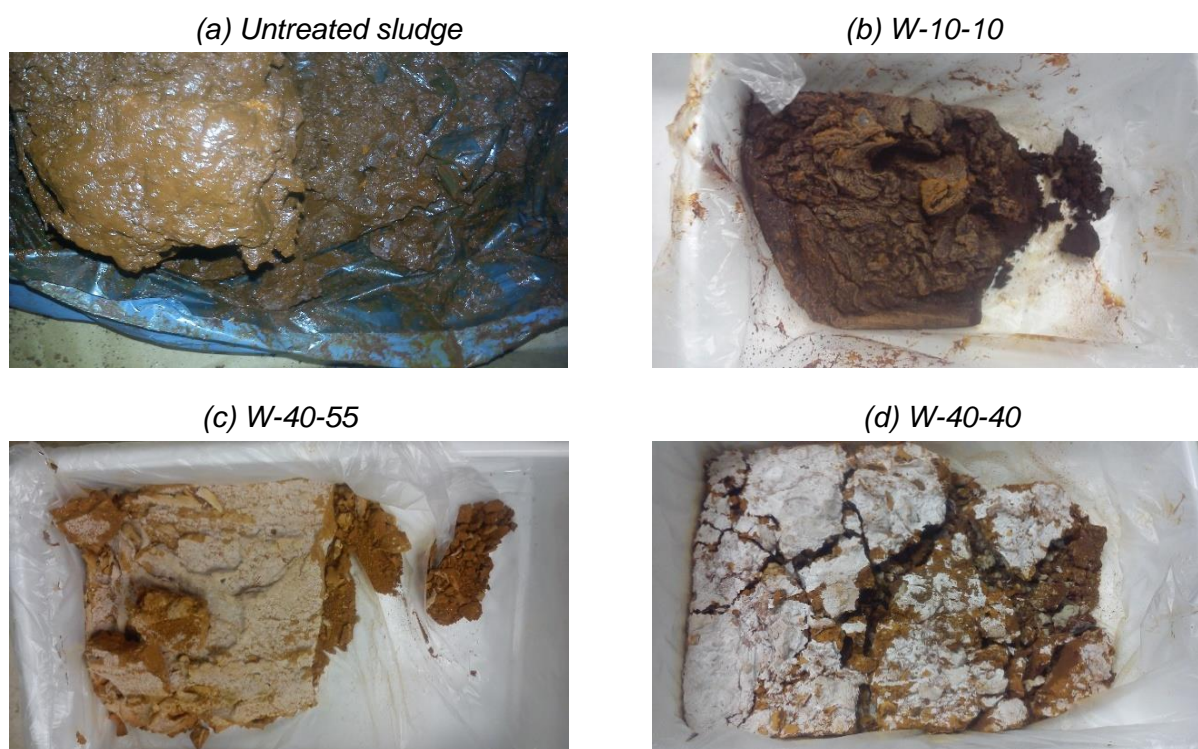


Figure 1. Samples of untreated and solidified waste

Aspects of cured mixtures

After 28 days of curing, images of selected solidified sludge samples were taken, and they are shown in Figures 1b (W-10-10), 1c (W-40-55), and 1d (W-40-40). The type CEM II/B-L of Portland cement was used for the treatment of all samples. The samples with the most cement addition (45 wt. %) showed light orange-brownish colour and had the best compressive strength after 28 days of curing. The mixtures with the smallest cement addition had dark brown colour and pasty structure with white spots on the surface. The colour of solidified samples depended on content of water and cement in mixtures, because during the curing process the mixtures lost the plasticity due to reactions between cement and water (hydration process) and evaporation of water.

Weight and volume increase

The density of the untreated sludge waste was 1.67 g/cm³ and the density values for the solidified samples were ranging between 1.40 to 2.01 g/cm³. Except the W-10-10, all mixtures showed an increase in the weight as well as in the volume. A negative value of increase in mass means that water, which was contained in the sludge, probably evaporated during the curing process. Obvious trend in increasing weight with the cement addition could be observed and the volume increase showed similar tendency as the mass increase.

Characterization of the mixtures by leaching in distilled water

To evaluate an effectiveness of the S/S process according to EN 12457-4, the leaching tests using distilled water after 28 days of curing were used. All measurements were done in triplicate. The zinc concentration in extracts of solidified sludge samples was lower than in the extract of untreated waste for all ratios prepared. It showed that S/S process was effective. Values of retained zinc were calculated, and they are summarized in the Table 3. The lowest zinc concentration was 5.67 mg Zn/kg of dry matter for W-40-40, which met the European regulation 200 mg/kg for acceptance of wastes in landfills²¹, as can be seen in Table 1. The lowest zinc concentration was determined in the samples with the highest cement addition and the lowest water addition.

Another parameter, which is relevant for an efficient S/S, is the ability to retain pollutants to show whether a dilution effect might take place when the waste is mixed with cement. The value of retained zinc was 45 % in the case of the untreated waste and in a range from 84 % to 99.99 % for solidified waste, so the S/S process was rated as effective for this type of waste.

The zinc limit value for hazardous waste landfill disposal is set by European regulations to 200 mg/kg of dry matter, so that the untreated sludge could not be disposed in any landfill, because the zinc concentration was determined to 328 g/kg. However, seven solidified samples of the sludge could be disposed of in landfill as non-hazardous wastes, because they met the limit of 50 mg/kg dry matter of zinc for landfill disposal, and one sample fulfilled the landfill acceptance criteria as a hazardous waste.

Characterization of the mixtures by leaching in acetic acid

The leaching tests were performed after 28 days of curing the mixtures, all tests were carried out in triplicate and the values are expressed as mg per kg of mixture. As can be seen in the Table 3, the results showed that the zinc concentrations in the acetic acid extracts of solidified waste samples were higher than those obtained by leaching tests with distilled water and the highest zinc concentration was determined up to 123 g/kg, while the lowest zinc concentration measured was 10.9 mg/kg. This data confirmed the fact that the lowest zinc concentration was determined in the ratios with the highest cement addition. Moreover, the acid leaching is considered to be more aggressive and it should better simulate processes in a landfill. The limit value for the zinc in the acid leaching test is stricter than in European regulations¹⁷ and according to universal treatment standards²² (UTS) is set to 4.3 mg/L. Thus, only 4 samples met this criterion. Nevertheless, the zinc concentration in the acid extracts of solidified samples was lower than in the untreated waste (see Table 2), so the S/S process appeared to be effective.

Table 3 shows the percentage of zinc retained in the matrix. Most of the retained zinc values were greater than the value in case of untreated waste so the S/S process is effective, and the cement did not dilute the waste only in those cases. However, in the case of acid leaching, eight solidified sludge samples were worse than the untreated sludge.

Table 3. Results of leaching tests and toxicity measurements for solidified waste

Mixture	Water leaching		Acid leaching		Toxicity EC ₅₀ (TU)
	Leached Zn (mg/kg)	Retained Zn (%)	Leached Zn (mg/kg)	Retained Zn (%)	
W-10-10	7472	91.1	122999	0	15042
W-10-25	1012	98.1	43691	20.1	5513
W-10-40	67.72	99.8	11117	74.68	266.7
W-10-55	20.39	99.9	12	99.96	4
W-20-10	4606	94.0	112116	0	9578
W-20-25	1114	97.7	46123	6.44	5637
W-20-40	24.16	99.9	9863	77.24	1067
W-20-55	21.33	99.9	10.86	99.97	9.5
W-30-10	8387	99.3	106887	0	12099
W-30-25	434.2	99.9	46195	5.35	2412
W-30-40	7.532	99.9	11537	75.23	1180
W-30-55	12.26	99.9	43.01	99.87	0
W-40-10	9160	84.9	80667	0	6911
W-40-25	354.0	99.3	44107	9.22	4534
W-40-40	5.670	99.9	7546	82.67	125.7
W-40-55	27.23	99.9	11.62	99.97	0

The toxicity limit set by Spanish Government¹⁶ is following: the waste is toxic, if the acetic acid extract shows the value of EC₅₀ (15 min, 15 °C) greater or equal to TU (toxicity unit) 333.3. Some of samples fulfilled the limit criteria for landfill disposal, thus these mixtures could be listed as a non-hazardous waste. It is obvious that the value of toxicity for solidified sludge was lower than that for the untreated waste, which was 22222 TU. In addition, the limit set by Spanish government appears to be insufficient, because in other parts of Europe, the limit for toxicity is stricter than in Spain²³ and is set to 10 TU. The results showed that this limit fulfilled only 4 mixtures and the limit 333.3 TU was accomplished by 6 mixtures prepared with sludge. As a conclusion, the mixtures with the highest retained zinc values had also the lowest toxicity values. Figure 2 shows a correlation between toxicity and concentration of zinc in leachate, the experimentally obtained data are interleaved by a curve to indicate the trend.

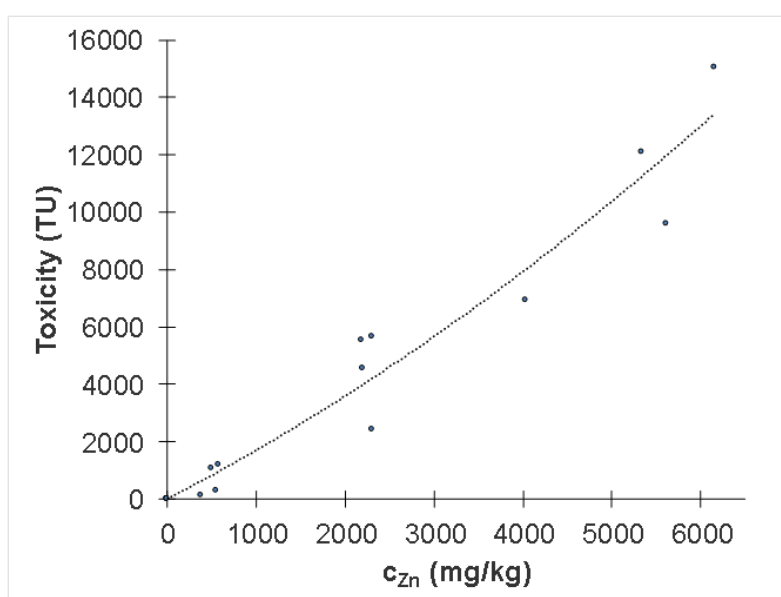


Figure 2. Dependence of toxicity on zinc concentration

Effect of the relative amount of cement and water on the S/S process

The relative amounts of cement and water were determined to find the optimum values used to prepare the mixtures and for bulking reduction. The relative amount of cement also significantly affected the solidified samples weight and volume. It was observed the weight of samples increased with the increasing cement dosage. The significance of this parameters was confirmed by the Pareto charts (Figure 3). Pareto charts are graphs where the obtained data are evaluated from the viewpoint of each content influence in the mixture with the aim to find the best ratio to be used. A Pareto chart contains bars marking the significance of each component. If the bars cross the vertical line, it indicates that the corresponding effect is significant at a confidence level of 95 % (p-value lower than 0.05). The bar above the line (+) means an increase of the response variable and the bar below the line (-) means a decrease of the response variable. In this study, only the effects, which cross the vertical line (significant coefficients), were considered to optimize the operating conditions. It was found that the relative amount of cement had greater effect on mass increase than on volume increase, which was obviously caused by a difference in density of untreated and solidified sludge. On the other hand, the water content showed a small or insignificant influence in the Pareto charts and the effect was negative (-) on both parameters. It can be concluded that the dosage of cement had the most significant effect on S/S process.

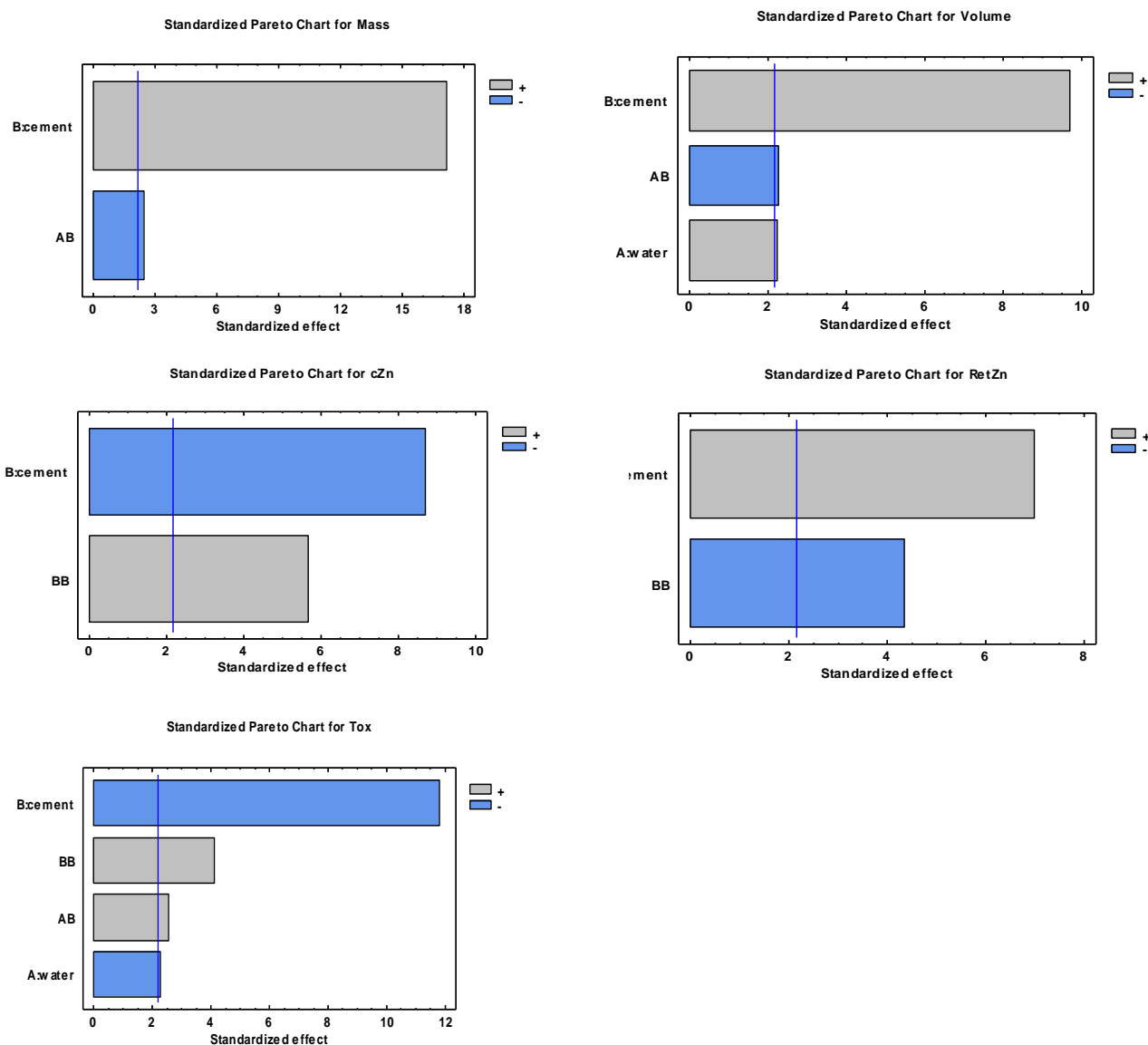


Figure 3. Pareto charts for solidified samples of sludge

In this study, the best samples of solidified sludge were W-40-40 and W-30-40. As can be seen in Figure 4, the zinc concentrations in leachates decreased below the limit value for landfill disposal of non-hazardous waste (i.e. leaching class IIa; leaching class III is for hazardous waste) to 5.7 and 7.5 mg Zn/kg, respectively. That means the most effective cement addition was 40 wt. %. The results obtained with acetic acid showed that the best sample had 55 wt. % percentage of cement and the lowest zinc concentration was determined to 10.9 mg Zn/kg for the ratio W-20-55. Pareto charts (see Figure 3) for the sludge showed that the effect of the relative amount of cement (B) on the metals leached using water was significant, because corresponding p-values were higher than 0.05. Figure 4 shows the zinc concentration in the log-scale as a function of the relative amount cement for different water additions, revealing a decreasing tendency of the zinc concentration with increasing amount of cement and decline to nearly zero after 25 wt. % cement addition. However, the results indicated relatively low dependency of zinc leachability on the water content, except the line with the 40 wt. % cement addition, where it caused a decrease of zinc concentration by an order of magnitude. Also, the Pareto charts (Figure 3) showed that the effect of the relative amount of water on zinc leachability was not significant, because it was below the vertical line, which defines 95 % of the confidence interval.

The value of solidified sludge toxicity decreased with the increasing dosage of cement, as can be seen in Figure 5. The Pareto charts (see Figure 3) revealed that the effect of cement content on toxicity was negative, i.e. the toxicity was decreased by the cement addition, whereas the water addition had a smaller effect, but also negative. According the obtained results, samples with 40 wt. % of cement were rated as non-toxic. However, the zinc concentrations were nearly zero in all extracts of samples with more than 25 wt. % of cement, which means the toxicity had to be influenced also by other factors.

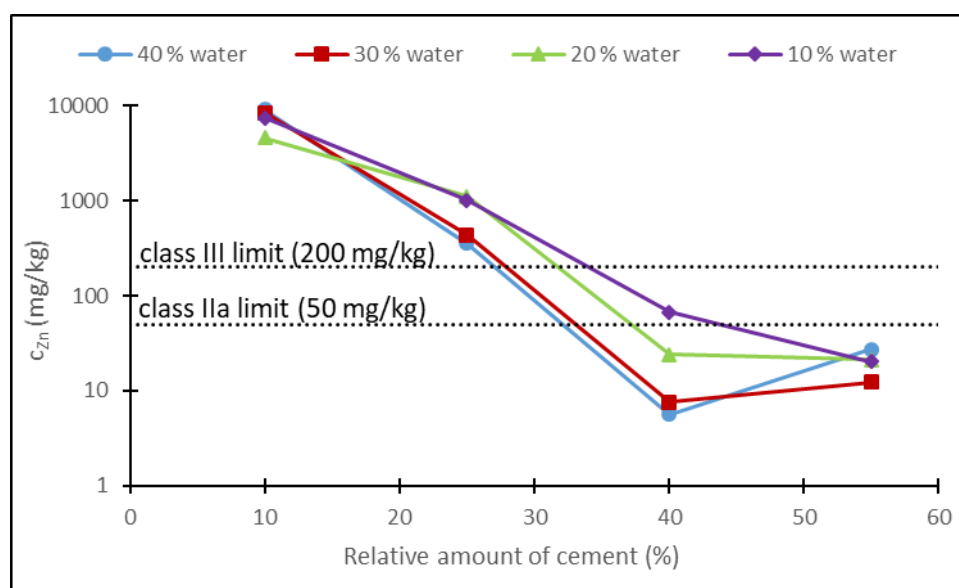


Figure 4. Effect of relative amount of cement on zinc concentration (logarithmic scale) in leachate

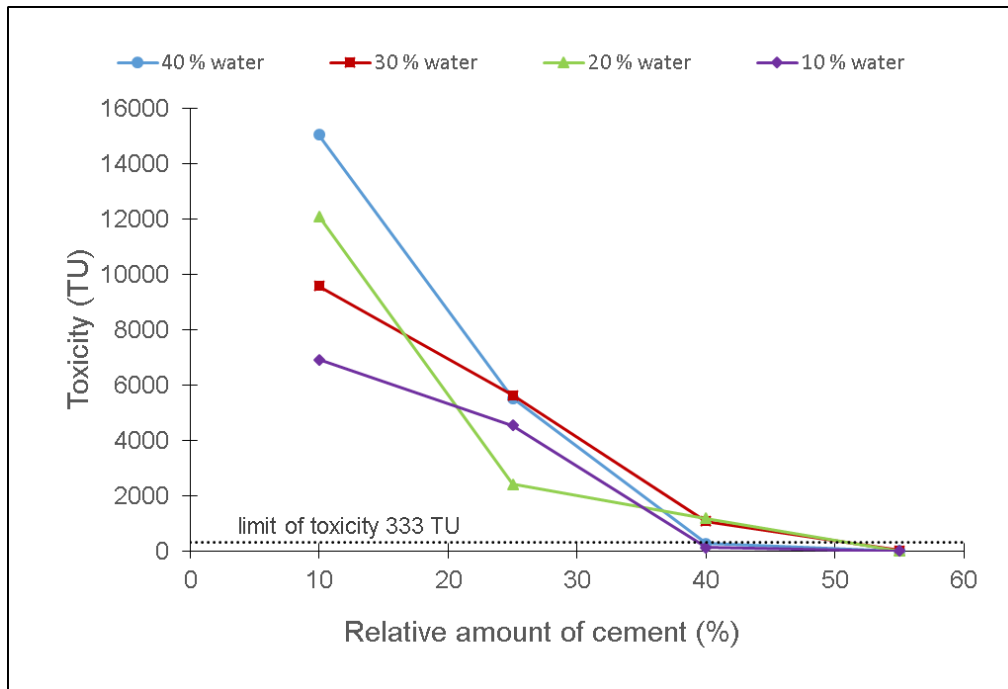
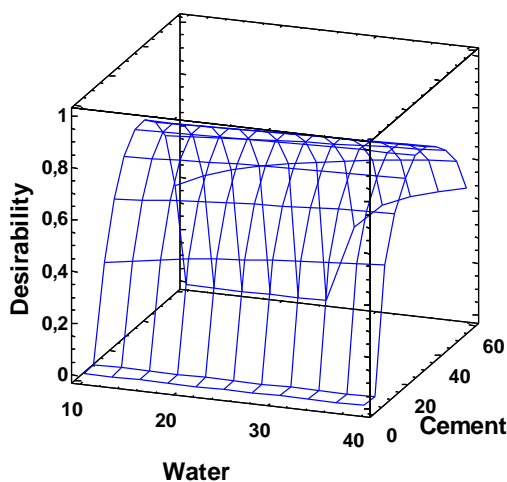


Figure 5. Effect of relative amount of cement on toxicity

Selection of the optimum operating conditions

Multiple response optimization was computed to find the optimum conditions (cement and water contents) which simultaneously minimized weight increase, volume increase, metals leached using water and toxicity. Each parameter was optimized for the best value, which satisfied e.g. leaching limits. The last goal was performed to find the best usable ratio for optimization by Portland cement which is shown in the Figure 6. Values of the operating conditions, that minimized the overall desirability function and corresponding response variable values, were predicted. The results showed the optimum operating conditions, which were following: 32 wt. % cement addition and 40 wt. % water addition.



Optimized factors:

Cement (wt. %): 32
Water (wt. %): 40

Overall desirability: 0.81

Predicted response variables

Weight increase (%): 77
Volume increase (%): 83
Leached Zn (mg/kg mixt.): 5.7
Toxicity EC₅₀ (TU): 1221
Retained Zinc (%): 99.8

Figure 6. Optimized factors for solidified samples of sludge

The results showed that the lowest zinc concentration in leachate for solidified sludge was 6 mg Zn/kg. Despite the fact that, the best-optimized value for toxicity was 1221 TU, which was over two order of magnitude higher value than stricter limit suggested by some authors²³, which is set to 10 TU. The optimum values for volume and mass were 83 % and 77 %, respectively. Thus, it was impossible to

optimize toxicity value, because it depended on higher values of weight and volume increases, but the zinc concentration depended on lower values of both parameters.

The presented results showed that stabilization and solidification of the sludge was successful in half of the samples. The used type of Portland cement showed the ability to immobilize contained toxic metal, especially zinc. The zinc concentration decreased from initial value of 328 g Zn/kg to the range of 5.7 – 67.72 mg Zn/kg. Thus, the statistical analysis recommended these operating conditions as the most desirable: 32 wt. % cement addition into the solid components of the mixture and balanced with sludge, and 40 wt. % water addition added to the mixture. For comparison, the best mixture with the lowest toxicity and zinc concentration found, had contents of cement and water both 40 %.

Conclusions

S/S process using cement for zinc containing galvanic sludge was applied to find a safer way of landfill disposal this waste to reduce its hazardous intrinsic characteristic. The toxicity, zinc concentration in leachates and values of retained zinc were measured for the analysing the effectiveness of the process. The following conclusions may be made:

1. The S/S process was effective in half samples of solidified sludge.
2. The values of retained zinc confirmed that the S/S treatment did not cause only a dilution of the sludge.
3. The untreated sludge could not be disposed of in any landfill (not even a hazardous one) since the leached zinc value was very high. Half of the solidified sludge samples could be disposed of in landfill, most of them in non-hazardous waste one.
4. The minimum zinc concentration was determined to 5.7 mg Zn/kg for the solidification mixture W-40-40.
5. Four samples of solidified sludge had negligibly low toxicity values below the regulatory levels.
6. Multilevel response analysis for the sludge showed that cement had a significant influence of the S/S process. On the other hand, the water addition had no significant effect or small influence on S/S process. The optimum operating conditions corresponded to the highest cement addition (32 wt. %) and mid water addition (40 wt. %).
7. The used type of Portland cement could be recommended for S/S process of the galvanic sludge.

List of symbols

S/S	Stabilization/solidification
EN	European norm
TCLP	Toxicity characteristic leaching procedure
RSM	Response surface methodology
DIN	German Institute for Standardization ("Deutsches Institut für Normung" in German)
EC ₅₀	The value of half maximal effective concentration
TU	Toxicity unit
UTS	Universal treatment standard
wt.	weight

Acknowledgements

This research was carried out with the support of Internal Grant Agency of TBU in Zlin, project no. IGA/FT/2015/012 and IGA/FT/2017/003. The authors wish to express their gratitude to GALVANIZADORA VALENCIANA, S. A. for providing samples for this research.

References

1. Ahner, C., Maaß, P., Peißker, P., 2011. Handbook of hot-dip galvanization. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim 978-3-527-32324-1.
2. Spanish Government, 2002. Spanish Royal Decree 1481/2001 which establishes regulations on disposing of wastes in a landfill. 25 edn. Boletín Oficial del Estado (Official State Gazette).
3. Brook, M.A., 1999. Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry. John Wiley & Sons.
4. Hoeffner, S., Conner, J., Spence, R., 2006. Stabilization/Solidification Additives. ChemInform 37. doi:10.1002/chin.200615266
5. Hoeffner, S.L., Conner, J.R., 1998. A Critical Review of Stabilization/Solidification Technology. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 28, 397 – 462. doi:10.1080/10643389891254250
6. Cioffi, R., Lavorgna, M., Santoro, L., 2002. Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge. J. Hazard. Mater. 89, 165 – 175. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00310-7
7. Luz, C.A., Rocha, J.C., Cheriaf, M., Pera, J., 2006. Use of sulfoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of galvanic sludge. J. Hazard. Mater. 136, 837 – 845. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.01.020
8. Pérez-Villarejo, L., Martínez-Martínez, S., Carrasco-Hurtado, B., Eliche-Quesada, D., Ureña-Nieto, C., Sánchez-Soto, P.J., 2015. Valorization and inertization of galvanic sludge waste in clay bricks. Appl. Clay Sci. 105 – 106, 89 – 99. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.022
9. Bednarik, V., Vondruska, M., Koutny, M., 2005. Stabilization/solidification of galvanic sludges by asphalt emulsions. J. Hazard. Mater. 122, 139 – 145. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.03.021
10. Orescanin, V., Lovrencic Mikelic, I., Kollar, R., Mikulic, N., Medunic, G., 2012. Inertisation of galvanic sludge with calcium oxide, activated carbon, and phosphoric acid. Arh. Hig. Rada Toksikol. 63, 337 – 344. doi:10.2478/10004-1254-63-2012-2171 [doi]
11. Montañés, M.T., Sánchez-Tovar, R., Roux, M.S., 2014. The effectiveness of the stabilization/solidification process on the leachability and toxicity of the tannery sludge chromium. J. Environ. Manage. 143, 71 – 79. doi:10.1016/j.jenvman.2014.04.026
12. Bezerra, M.A., Santelli, R.E., Oliveira, E.P., Villar, L.S., Escaleira, L.A., 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. Talanta 76, 965 – 977. doi:10.1016/j.talanta.2008.05.019
13. Diari Oficial de la Comunitat Valenciana, 2008. Conselleria de Medio Ambiente, Agua, Urbanismo y Vivienda. 5853 edn. doi:http://www.dogv.gva.es/datos/2008/09/19/pdf/2008_10698.pdf
14. EN 14346, 2006. Characterization of waste - calculation of dry matter by determination of dry residue of water content.
15. Instituto Español del Cemento y sus Aplicaciones (IECA), 2002. Normas Españoles UNE 2002 para Cementos. doi: http://pmb.apatgn.org/documents/02587.pdf
16. Spanish Government, 1989. Spanish Order of October 13th 1989 which establishes the methods of characterization of hazardous wastes.
17. European Commission, 2003. Council decision 2003/33/EC which establishes criteria and procedures for the acceptance of waste at landfills, Official Journal of the European Communities L11.
18. European Commission, 2002. Characterization of waste-leaching-compliance test for leaching of granular waste materials and sludges – Part 326 4: One stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 L/kg for materials with particle Size below 10 mm (without or with size reduction).

19. Vera Candiotti, L., De Zan, M.M., Cámara, M.S., Goicoechea, H.C., 2014. Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta* 124, 123–138. doi:10.1016/j.talanta.2014.01.034
20. Ogunbileje, J.O., Sadagoparamanujam, V.-M., Anetor, J.I., Farombi, E.O., Akinosun, O.M., Okorodudu, A.O., 2013. Lead, mercury, cadmium, chromium, nickel, copper, zinc, calcium, iron, manganese and chromium (VI) levels in Nigeria and United States of America cement dust. *Chemosphere* 90, 2743–2749. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.058
21. Spanish Government, 2013. Spanish Royal Decree 1481/2001 which establishes regulations on disposing wastes in a landfill. 97 edn. *Boletín Oficial del Estado* (Official State Gazette).
22. USEPA, 2016. Land disposal restrictions phase II—universal treatment standards, and treatment standards for organic toxicity characteristics wastes and newly listed wastes, final rule, Title 40 Code Fed. Regul (CFR), Part 268-28.
23. Seco, J.I., Fernández-Pereira, C., Vale, J., 2003. A study of the leachate toxicity of metal-containing solid wastes using *Daphnia magna*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 56, 339 – 350. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0147-6513(03)00102-7

Stabilizace/solidifikace odpadního zinkového kalu pomocí cementu

Štěpán VINTER^a, Maria Teresa MONTANES^b, Vratislav BEDNAŘÍK^a

^a Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Vavrečkova 275, 762 72, Zlín, e-mail: bednarik@ft.utb.cz

^b Ingeniería Electroquímica y Corrosión. Departamento de Ingeniería Química y Nuclear. Universitat Politècnica de Valencia (Polytechnická universita ve Valencii), Camino de Vera s/n, 46022, Valencia, Španělsko, e-mail: tmontane@iqn.upv.es

Souhrn

Proces stabilizace/solidifikace pomocí Portlandského cementu byl aplikován pro úpravu odpadního kalu z žárového zinkování. Portlandský cement byl zvolen jako pojivo pro svou dostupnost jako jedno z nejlevnějších pojiv dobře známých svou použitelností pro zpracování nebezpečných odpadů. Účinnost procesu byla hodnocena pomocí vyluhovacího testu dle normy EN 12457-4, a také pomocí vyluhovacího testu v kyselině octové (TCLP). Vliv složení směsi na proces stabilizace/solidifikace byl charakterizován parametry toxicity a retence polutantů v matrici. Získaná data byla podrobena statistické analýze za použití metody multi-faktorového návrhu experimentu. Práce se zabývá odpadem z odmašťování a chemického čištění povrchu ocelových výrobků před žárovým zinkováním. Tento odpad nevyhovuje legislativním požadavkům na obsah polutantů ve vodném výluhu, a proto jej není možné bez další úpravy ukládat na skládky odpadů. Hlavním cílem studie bylo stabilizovat a solidifikovat uvedený toxický odpad, a tak umožnit jeho bezpečné uložení na skládku odpadů.

Klíčová slova: odpad z pozinkování; stabilizace/solidifikace; vyluhovací testy; toxicita.

Structure development study of porous concrete with fluidized-bed combustion ash admixture

Vít ČERNÝ, Jindřich MELICHAR, Ján FLEISCHHACKER, Rostislav DROCHYTKA

Brno University of Technology, Faculty of Civil Engineering, Veveří 95, 602 00 Brno, Czech Republic

e-mail: cerny.v@fce.vutbr.cz, melichar.j@fce.vutbr.cz, fleischhacker.j@fce.vutbr.cz, drochytka.r@fce.vutbr.cz

Abstract

Because of its correlation between compressive strength and density, autoclaved aerated concrete (AAC) is a very suitable building material for many applications. Optimal macrostructure of the AAC skeleton is composed by small air pores. On the other hand, the well grown crystals of 11 Å tobermorite represent the most important part of the microstructure. The mineral is formed in hyper-alkaline, hydrothermal environment of the $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ system. The main objective of this article is to study the influence of the fluidized bed combustion ash, as gypsum and partially lime alternative. Ground quartz sand, with an admixture of fluidized combustion ash, was used as the initial silica material. In order to reach the Ca/Si molar ratio of 0.73, the main silica sources were mixed together. As the instrument for the hydrothermal synthesis, carried out in the saturated steam environment at the pressure of 1.3 MPa and 185 °C for 12 hours, a laboratory autoclave was used. As the parameters determined to analyse physical-mechanical properties of the samples, density and compressive strength were chosen. X-ray diffraction method was used to observe the growth of the main mineralogical phases and scanning electron microscope (SEM) was used for crystal observation. From the results it is apparent that the fluidized bed combustion ash had a significant influence to tobermorite crystallization and formation.

Keywords: Autoclaved Aerated Concrete (AAC), Calcium silicate hydrates (CSH), Fly Ash (FA), Quartz sand, Fluidized Bed Combustion Ash (FBCA), hydrothermal reactions, tobermorite, katoite, sulfate admixture, Rietveld refinement

Introduction

Natural or industrial by-products are used in the process of the autoclaved aerated concrete (AAC) production. These materials are quartz sand, fly ash, lime, cement, gypsum, water and a rising agent, i.e. aluminium powder. An optimal microstructure of AAC is caused by small air pores which form its structure. This material is convenient for many applications mainly because of the correlation between its compressive strength and bulk density. Low thermal conductivity of AAC is also well known.

Tobermorite is the main mineral phase in AAC. Its quantity and crystallinity in AAC affect the mechanical properties of the building material. Tobermorite mineral phase belongs to calcium silicate hydrates. This rare mineral is formed in hyper-alkaline, hydrothermal environment. Tobermorite is built by small leaf-shaped crystals which form compact skeletal structure of the autoclaved aerated concrete and are well grown through.^{1,2}

High complexity of the C–S–H (calcium silicate hydrates) system is even more increased by the presence of amorphous gels, poorly crystalline (e. g. CSH I or II) and crystal phases. The chemical structure of crystal phases differs depending on the Ca/Si molar ratio, hydrothermal conditions and amount of water, as shown in Figure 1.

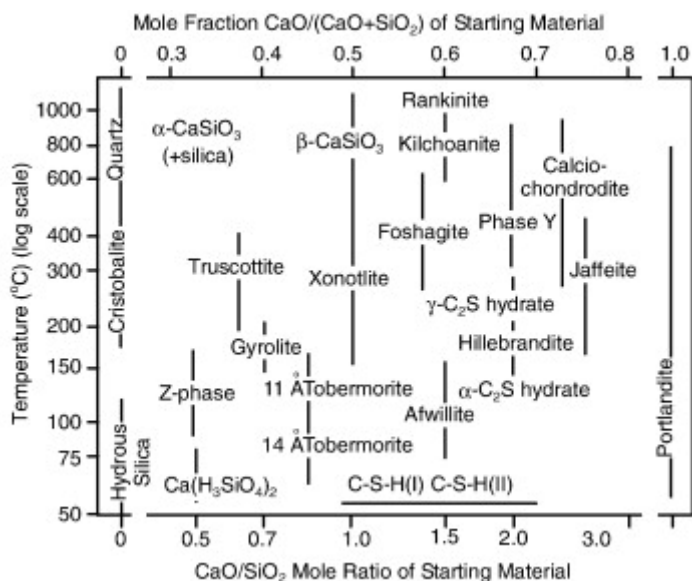


Figure 1. Phase diagram of CaO – SiO₂ – H₂O system at hydrothermal conditions³

Normally, the tobermorite structure is orthorhombic. In the range of the Ca/Si ratio between 0.8 and 1.0, the mineral is stable. The structure of tobermorite is layered and consists of calcium octahedral layers with silicate sheet on both sides. The infinite silica layer is connected to the SiO₄ tetrahedra with three tetrahedron repeating unit, the so called “dreierketten”. The length of the three SiO₄ tetrahedron repeating unit is nearly the same as the distance between two edges in the octahedral layer (Figure 2).¹ Calcium and two silicate layers are separated and bonded with an interlayer containing Ca²⁺ ions and molecules of water in order to create tobermorite. The diversity of tobermorite group minerals is caused mainly by the amounts of these particles. 11 Å tobermorite [Ca₄Si₆O₁₇·2H₂O]·(Ca·3H₂O) is well known, same as clinotobermorite [Ca₄Si₆O₁₇·2H₂O]·(Ca·3H₂O), 9 Å tobermorite Ca₅(HSi₃O₉)₂·2H₂O and 14 Å tobermorite [Ca₄Si₆O₁₆(OH)₂·2H₂O]·(Ca·5H₂O).⁴

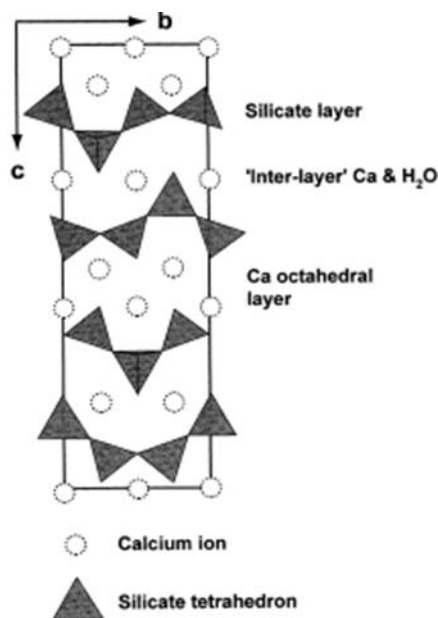


Figure 2. Structure of tobermorite, bc projection¹

In the reaction scheme below, the tobermorite formation in $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - (\text{Al}_2\text{O}_3)$ system is described:

As the first step, the formation of the CSH amorphous gel or, with Al substitution in presence of aluminum oxide, of the semi-crystalline CSH takes place. Reaction continues according Eq. 1 to form more complex crystalline phases. The course of the reaction in the C-S-H system and microstructure of the final product are influenced by several parameters, mainly by temperature, saturated steam pressure, duration of the hydrothermal synthesis and the presence of other ions^{5,6,7,8,9}

In addition to the Ca/Si molar ratio, another key attribute is characteristic for silicon dioxide in the silica source. SiO_2 can exist either in amorphous or crystalline state. The ability of saturating the solution by Si^{4+} ions is the main difference between these two types. As can be seen from the Figure 3 that, when amorphous (more reactive) silica is used as the source, the CSH formation is increased, but the CSH transformation into more complex phases is decreased. This means that initially formed CSH gel (especially its Ca/Si molar ratio) controls the rate of its transformation into tobermorite. Tobermorite is formed more easily from Ca-rich CSH gels than from the Si-rich ones which have low Ca/Si molar ratio. This fact points out that the structure of initially formed CSH gel influences its crystallization. Rearrangement of the silica tetrahedron leading to crystalline phases is prevented by long chains in Si-rich gels. On the contrary, crystallization of the gel to more complex CSH phase, tobermorite is endorsed by the short chains in the Ca-rich gels.^{5,6,10,11,12,13,14,15,16,17}

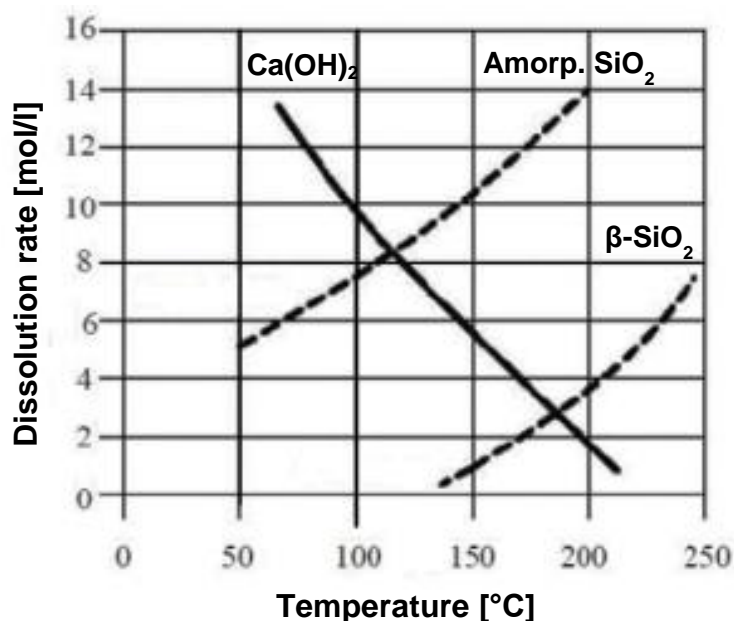


Figure 3. Relationship between dissolution rate and temperature for silica sources and portlandite

Alternatively, the reactions in C-S-H system can be influenced by varying the amount of the gypsum admixture. By dissolving the gypsum in the solution, the sulphate ions enter the reaction. Small amount of sulphate ions influences the reaction of CaO with CSH (I). However, the most important fact is that sulphates have significant influence on tobermorite formation, and its microstructure.¹⁸

The most commonly used gypsum is industrial by-product of coal power plant gas desulphurization. An attractive by-product is also provided by the fluidized-bed combustion technology. The fluidized combustion fly ash consists of significant amount of anhydrite (and also α -hemihydrate of CaSO_4), lime (CaO), calcined clay minerals and quartz (SiO_2). Sulphates present in anhydrite can partly replace those in gypsum. The research of the fluidized combustion ash effect on the tobermorite formation is the main objective of this paper.¹⁹

Experimental part

Materials and methods

In this research, the formation of tobermorite using fluidized combustion ash as an admixture (10, 30 and 50 wt. % of the ground quartz sand) was evaluated. The following raw materials were used during this study: ground quartz QZ (specific weight $\rho = 2.72 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ and specific surface area $S = 3500 \text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) as a source of silica, lime ($\rho = 3.20 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $S = 4800 \text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) as a source of calcium, and Class C Fluidized Bed Combustion Ash FBCA ($\rho = 2.82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $S = 3430 \text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$) as an admixture. The chemical composition of these raw materials is presented in Table 1).

Table 1: Chemical composition of raw materials

Material	Free CaO [%]	CaO [%]	SiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	SO ₃ [%]	Loss on ignition [%]
QS	0.05	0.17	86.10	5.47	1.58	0.17	1.12
Lime	85.30	86.10	1.18	0.56	0.48	0.38	2.70
FBCA	3.31	20.00	33.40	22.20	6.71	5.68	2.04

The initial mixture had the molar ratio of C/S = 0.73. The amount of the FBCA admixture in the tested materials was 10, 30 and 50 wt. % with respect to the silica component. Composition of each of the mixtures is shown in the Table 2.

Table 2: Composition of mixtures with FBCA admixture

Raw material	Share of raw materials [%]		
	10%	30%	50%
Quartz sand	56,04	50,23	45,50
Quicklime	38,36	34,70	31,73
FBCA	5,60	15,07	22,76
Aluminium powder	1,50 g		
Degreaser	15,00 ml		
Water	according to consistency		

Temperature of the mixture and nature of the aluminium powder had a major influence on the gas evolution during the production of samples. The lime used was softly burnt, and when the mixture was mixed, initial temperatures rose to too high values, so that the aluminium powder was activated in high quantities and escaped from the mass. The result was higher bulk density of test samples.

The mixture was subsequently poured into the insulated cubical moulds with the edge of 100 mm. The solidification of the mixture took 20 hours, after which the samples were placed into the laboratory autoclave. The conditions of autoclaving (in saturated water vapor) were set to 12 hours, a pressure of 1.3 MPa, and temperature of about 185 °C. After autoclaving, the samples were dried at 60 °C to constant weight. For the test samples thus prepared, the bulk density and compressive strength were determined. Phase composition was determined by the XRD analysis of fragments of the test samples and the microstructure by the SEM microscope.

Results and discussion

Materials and methods

Bulk density and compressive strength were determined on the test samples. When aluminum powder is added to form the pore structure, the relationship between strength and bulk density, which determines the constructive coefficient $K_k = (f_c / D) * 100$, must also be taken into account.

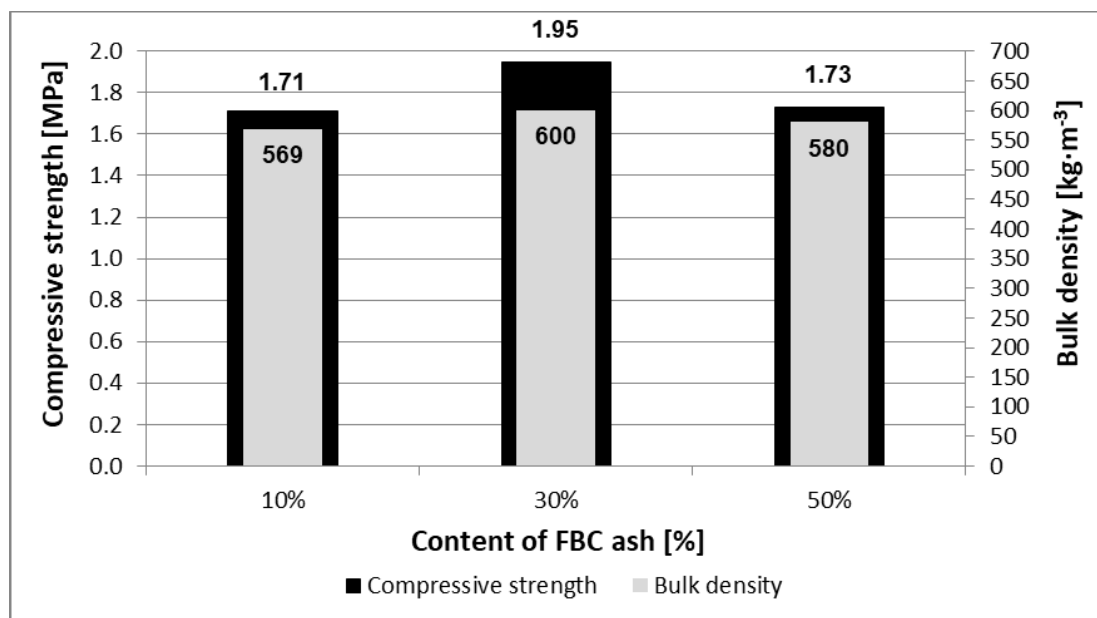


Figure 4. Graph of mechanical properties of test samples made of quartz sand with admixture of 10, 30 and 50 wt. % of FBCA

As seen in Figure 4, the highest values of bulk density and compressive strength were observed in sample No. 2 with an admixture of 30 wt. % FBCA. Higher bulk density was partly caused by a leakage of gas from the material, which also increased the strength of the body. Comparing samples No. 1 and No. 3 (10 wt. % and 50 wt. % admixtures of FBCA, respectively), improvement of mechanical properties due to higher ash content can be considered. The reason is that the sulphates content in ash significantly improves mechanical and handling strength of porous concrete mass. Thus, the FBCA admixture is favorable due to its sulphate content, as well as for the high CaO content, which can replace the lime used in the technology of aerated concrete production.

X-ray analysis

In the roentgenograms in Figure 5, mineralogy of aerated concrete samples prepared from the quartz sand with 10, 30, and 50 wt% admixture of fly ash (with respect to quartz sand) is assessed. From the results of X-ray analysis, a positive influence of FBCA admixture on the tobermorite formation can be observed. At a 10 wt. % of FBCA, formation of these phases was not observed. On the other hand, at 30 wt. %, the intensity of the tobermorite peaks was apparent and at 50 wt. % admixture of FBCA the intensity was the most significant. With increasing content of the admixture, the content of portlandite in the hydrothermal synthesis product was decreasing. This is due to the content of sulphates in FBCA which have a positive effect on solidification of the mixture and also on the crystallization of CSH phases.

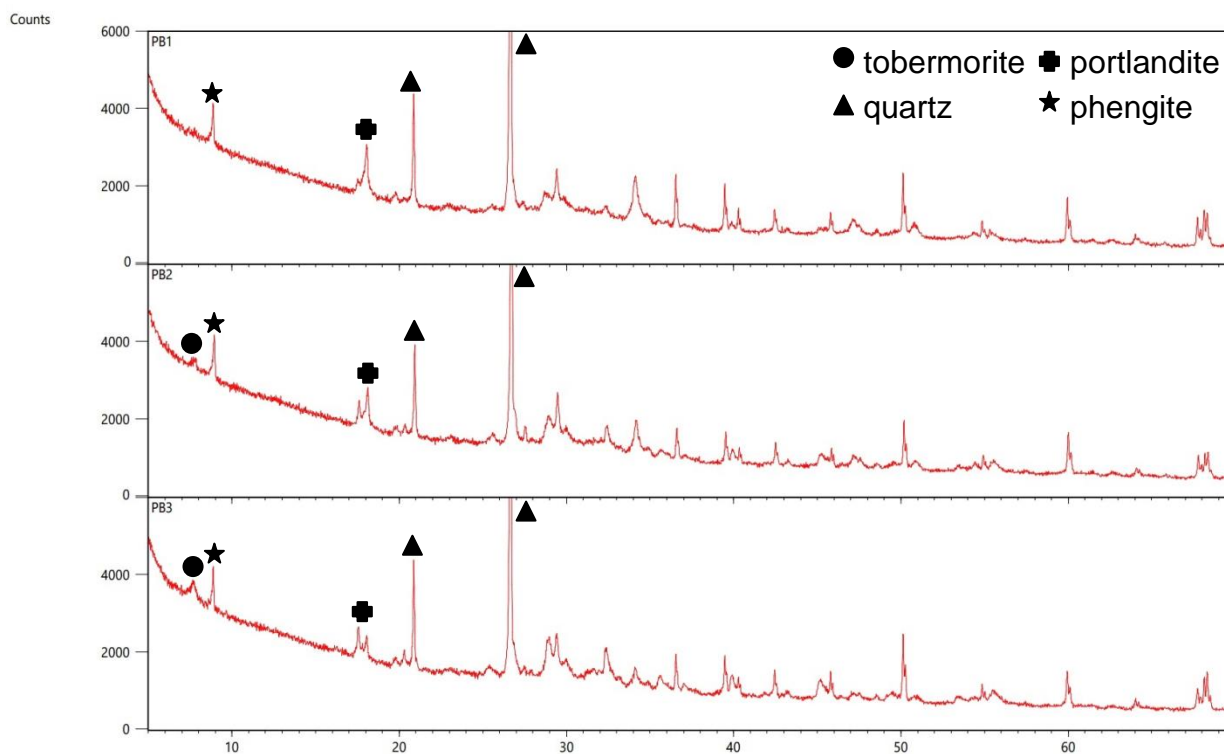


Figure 5. Roentgenograms of combination of aerated concrete samples with admixture of FBCA 10, 30 and 50 %

SEM analysis

As an alternative method to assess the structure of aerated concrete samples formed, SEM analysis was carried out. The pictures of the analyzed samples are shown in the images in Figures 6 – 8.

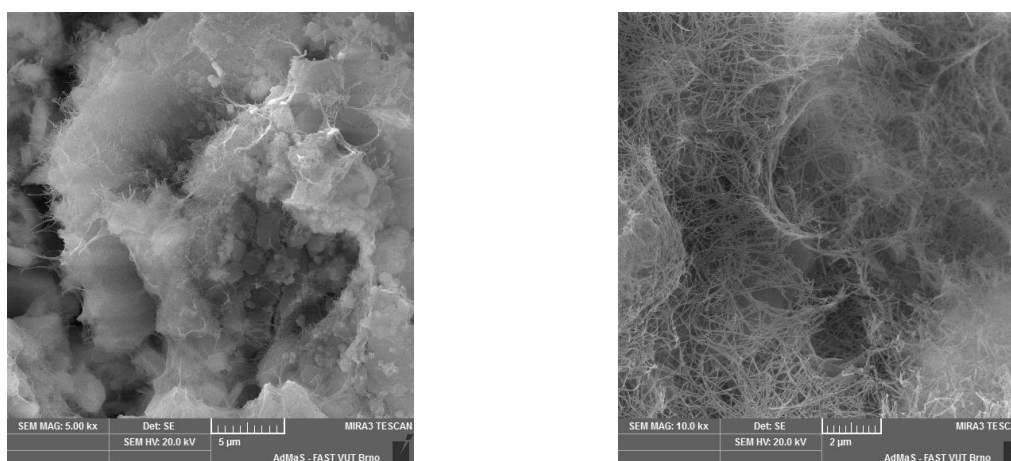


Figure 6. SEM images of aerated concrete samples made of quartz sand with 10 wt. % admixture of FBCA and autoclaved for 12 hours at 185 °C

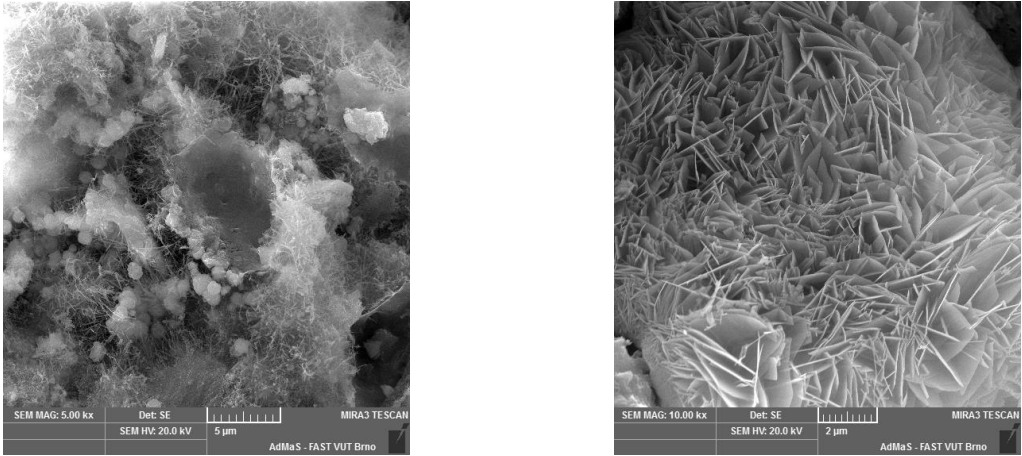


Figure 7. SEM images of aerated concrete samples made of quartz sand with 30 wt. % admixture of FBCA and autoclaved for 12 hours at 185 °C

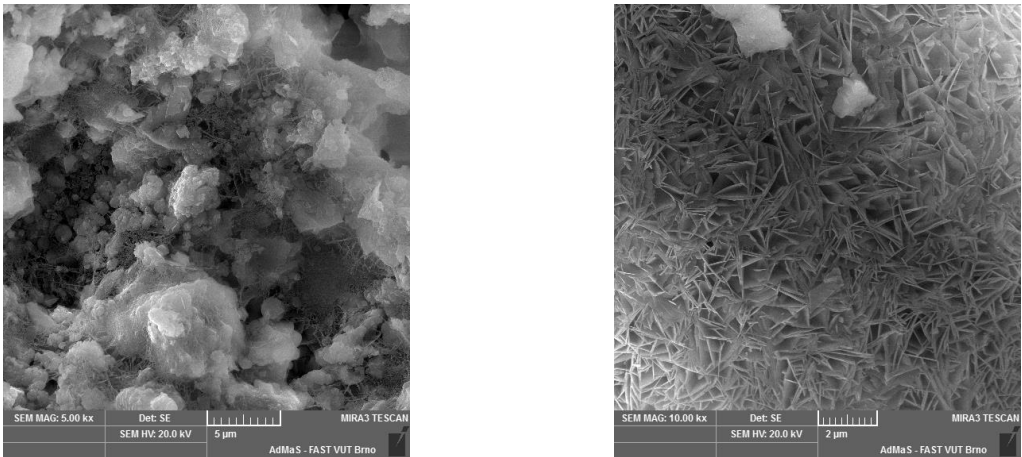


Figure 8. SEM images of aerated concrete samples made of quartz sand with 50 wt. % admixture of FBCA and autoclaved for 12 hours at 185 °C

Microstructure of aerated concrete samples created from quartz sand with an admixture of FBCA is slightly crystalline. The majority of the phase consists of non-crystallized CSH, the probable reason being a short isothermal process during autoclaving, when no suitable hydrothermal conditions for the crystallization of tobermorite have been achieved. Therefore, an optimization of the laboratory simulation of the autoclaved aerated concrete production is necessary.

Conclusions

The FBCA admixture had a positive effect on the formation of CSH phases, mainly on the content of tobermorite. The intensity of tobermoritic X-ray peaks (SAXS) increased with increasing content of FBCA admixture. At 10 wt. % admixture its presence was not recorded, at 30 and 50 wt. % the content of tobermorite increased, reaching its maximum at 50 % of the FBCA admixture. This implies that the FBCA admixture has a positive effect on the formation of the CSH phase, especially in the form of tobermorite. This is caused by content of sulphates which slows down the hydration of lime. During the deceleration of the lime hydration, dissolution of quartz occurs thus reducing the efficiency of sulphates may lead to reaction between Si^{4+} and Ca^{2+} ions, generating CSH phases on a larger scale.

Physical-mechanical parameters are influenced by the mechanism of the porous structure formation by the reaction of lime and aluminum. At the same time it is necessary to achieve stable porous

structure. In the next phase it will be necessary to focus the research on the optimization of the technology to achieve optimal parameters of the autoclaved aerated concrete products and to verify the suitability of other types of secondary raw materials such as recycled glass.

Acknowledgment

This paper has been worked out under the project No. LO1408 "AdMaS UP - Advanced Materials, Structures and Technologies", and under the project of the Grant Agency of the Czech Republic with the registration No. 17-14198S 'Kinetics of silicon micro-structure creation in dependence on hydrothermal conditions and type of used materials'

References

1. SHAW S., CLARK S. M., HENDERSON C. M. B., Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates, tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and xonotlite ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$): An in situ synchrotron study, *Chemical Geology* 167, 2000, p. 129 – 140.
2. TUNEGA D., ZAOUI A., Understanding of Bonding and Mechanical Characteristics of Cementitious Minerals Tobermorite From First Principles, *Journal of Computational Chemistry* 32, 2011, pp. 306 – 314.
3. Taylor H.F.W., The calcium silicate hydrates, Taylor H.F.W. (Ed.), *The Chemistry of Cements*, Academic Press, London (1964), pp. 168 – 232
4. Mineralogy database: Tobermorite group [online]. <http://www.mindat.org/min-39598.html>
5. MOSTAFA N.Y., EL-HEMALY S.A.S., AL-WAKEEL E.I., EL-KORASHY S.A., BROWN P.W., Activity of silica fume and dealuminated kaolin at different temperatures, *Cement and Concrete Research* 31, 2001, pp. 905 – 911.
6. SIAUCIUNAS R., BALTUSNIKAS A., Influence of SiO_2 modification on hydrogarnets formation during hydrothermal synthesis, *Cement and Concrete Research* 33, 2003, pp. 1789 – 1793.
7. MELICHAR T., DUFKA A., BYDZOVSKY J., Changes in the composite structure and parameters after an exposure to a synergic action of various extreme conditions. *Materiali in tehnologije*, 2017, vol. 51 (2017), no. 2, p.243 – 249. ISSN: 1580-2949.
8. JING Z., JIN F., HASHIDA T., YAMASAKI N., ISHIDA E. H., Influence of additions of coal fly ash and quartz on hydrothermal solidification of blast furnace slag., *Cement and Concrete Research* 38, 2008, pp. 976 – 982.
9. KURAMA H., TOPÇU I.B., KARAKURT C., Properties of autoclaved aerated concrete produced from coal bottom ash, *Journal of Materials Processing Technology* 209, 2009, pp. 767 – 773.
10. KIKUMA J., TSUNASHIMA M., ISHIKAWA T., MATSUNO S., OGAWA A., MATSUI K., SATO M., Effects of quartz particle size and water-to-solid ratio on hydrothermal synthesis of tobermorite studied by in-situ time-resolved X-ray diffraction, *Journal of Solid State Chemistry* 184, 2011, pp. 2066 – 2074.
11. KLIMESCH D. S., RAY A., Effects of quartz particle size on hydrogarnet formation during autoclaving at 180°C in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system, *Cement and Concrete Research* 28, 1998, pp. 1309 – 1316.
12. KLIMESCH D. S., RAY A., Effects of quartz particle size and kaolin on hydrogarnet formation during autoclaving, *Cement and Concrete Research* 28, 1998, pp. 1317 – 1323.
13. ISU N., ISHIDA H., MITSUDA T., Influence of quartz particle size on the chemical and mechanical properties of autoclaved aerated concrete (I) tobermorite formation, *Cement and Concrete Research* 25, 1995, pp. 243 – 248.
14. KURAMA H., TOPÇU I. B., KARAKURT C., Properties of autoclaved aerated concrete produced from coal bottom ash, *Journal of Materials Processing Technology* 209, 2009, pp. 767 – 773.

15. HOUSTON J. H., MAXWELL R. S., CARROLL S. A., Transformation of meta-stable calcium silica hydrates to tobermorite: reaction kinetics and molecular structure from XRD and NMR spectroscopy, *Geochemical Transactions* v. 10, 2009, 1.
16. HUBER M., FEHR K. T., ZUEM S. G., Kinetics of Al-tobermorite formation under hydrothermal conditions, *Proceedings of Joint 6th International Symposium on Hydrothermal Reactions and 4th International Conference on Solvo-Thermal Reactions*, Tokyo, Japan, 2000, pp. 274 – 277.
17. MATSUI K., KIKUMA J., TSUNASHIMA M., ISHIKAWA T., MATSUNO S., OGAWA A., SATO M., In situ time-resolved X-ray diffraction of tobermorite formation in autoclaved aerated concrete: Influence of silica source reactivity and Al addition, *Cement and Concrete Research* 41, 2011, pp. 510 – 519.
18. BALTAKYS K., SIAUCIUNAS R., Influence of gypsum additive on the gyrolite formation process, *Cement and Concrete Research* 40, 2010, pp. 376 – 383.
19. ROBL T., MAHBOUB K., STEVENS W., RATHBONE R., Fluidized Bed Combustion Ash Utilization: CFBC Fly Ash as a Pozzolanic Additive to Portland Cement Concrete, *Second international conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, Ancona, Italy, 2010, ISBN 978-1-4507-1488-4

Studium vývoje struktury pórobetonu s příměsí fluidního popílku **Vít ČERNÝ, Jindřich MELICHAR, Ján FLEISCHHACKER, Rostislav DROCHYTKA**

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Veveří 95, 602 00 Brno
e-mail: cerny.v@fce.vutbr.cz, melichar.j@fce.vutbr.cz, fleischhacker.j@fce.vutbr.cz, drochytka.r@fce.vutbr.cz

Souhrn

Článek se věnuje problematice vlivu příměsí fluidního popílku na strukturu pórobetonové hmoty. Fluidní popílek byl do směsi vápna, křemičitého písku a hliníkového prášku přimísen v procentuálních podílech 10, 30 a 50 % hmotnosti křemičitého písku. Molární poměr SiO_2/CaO byl nastaven na 0.73. Vytvořené vzorky o rozměrech 100x100x100 mm byly autoklávovány při teplotě 185 °C a tlaku 1,3 MPa po dobu 12 hodin a následně byly stanoveny fyzikálně-mechanické parametry a proveden rozbor struktury pomocí rentgenové difrakční analýzy (RTG) a rastrovací elektronové mikroskopie (REM).

Příměs fluidního popílku měla pozitivní vliv na tvorbu CSH fází, hlavně na obsah tobermoritu. Se zvyšováním obsahu příměsí stoupala intenzita píků tobermoritu, kdy při obsahu 10 % hm. nebyla jeho přítomnost zaznamenána, při 30 % a 50 % hm. obsah tobermoritu stoupal, přičemž jeho obsah byl maximální při 50 % příměsí.

Klíčová slova: Autoklávovaný pórobeton, kalciumhydrosilikáty, popílek, křemičitý písek, fluidní popílek, hydrotermální reakce, tobermorit, katoit, síranová příměs

Fly ash modified mortar with content of agloporite exposed to CO₂ and high temperature

Tomas MELICHAR, Jiri BYDZOVSKY, Amos DUFKA

Brno University of Technology, Faculty of Civil Engineering, Veveri 331/95,
602 00 Brno, Czech Republic,

e-mail: melichar.t@fce.vutbr.cz, bydzovsky.j@fce.vutbr.cz, dufka.a@fce.vutbr.cz

Abstract

This paper presents our research focused on the synergic influence of CO₂ and extreme temperature on polymer-cement mortars. The basic criterion of the design for the composition of these materials was to achieve the required properties and maximum possible use of components originating from alternative raw material resources. For this reason, the matrix or binding component was modified with high temperature fly ash. Fly ash agloporite created a substantial proportion of the aggregate. Agloporite is a porous aggregate artificially produced by means of self-firing from high temperature fly ash. Mortars were subjected to tests of their resistance to carbonation in accordance with CSN EN 13295 and subsequently exposed to temperatures from 22 °C to 1,000 °C. Mortars were also analyzed in the longer term: after 90 and 150 days; physico-mechanical and physical-chemical properties, including microstructure, were analyzed (SEM, DTA, XRD and CT). It was determined that, as regards the analyzed influence of synergic action of CO₂ and high temperature, the mortars showed considerable levels of resistance.

Keywords: Mortar, polymer, cement, fly ash, agloporite, durability, carbon dioxide, compressive and flexural strength, extreme temperature, resistance, microstructure.

Introduction

Durability is one of the key requirements of building materials. The development of new materials or the innovation and optimization of existing materials must focus on their behavior under various adverse conditions and environments. Their final properties and changes are influenced by many factors. Carbonation is a commonplace phenomenon that occurs when cement materials are exposed to outdoor climatic conditions. Many authors have addressed this issue. Simply put, it can be said that, during carbonation, Ca(OH)₂ from a cement matrix reacts with CO₂ from the atmosphere and produces CaCO₃. However, the complex of reactions taking place during carbonation is far more complicated. This is because several various phenomena occur during carbonation that may result in a worsening of the properties in the final composite material (based on cement matrix). The resistance of concrete to carbonation is described in detail by Faella et al.¹, Sisomphon and Franke², Thomas et al.³, Kou et al.⁴, Matoušek and Drochytka⁵. Such deterioration of construction materials can have decisive influences on its behavior under various extreme circumstances. One possibility is their exposure to high temperatures during a fire. Phenomena occurring during increased temperatures in composite materials based on cement matrix (mortars, concrete etc.) have also been described in detail in many scientific publications. For example, the influence of various compositions of materials was described by Donatello et al.⁶, Horszczaruk et al.⁷ and Wang⁸. However, it is clear that under actual conditions, there are more adverse influences acting either one after the other or, in worst cases, simultaneously. The synergic action of various factors has a much worse effect on properties and behavior of a given material. Results of high temperatures and a subsequent assessment of their resistance to carbonation is presented, for example, by Wang et al.⁹ The authors consider a situation in which concrete was exposed to thermal load and subsequently to an environment with a higher concentration of CO₂. Another interesting case of comparable importance is the long term exposition of concrete or mortar to CO₂, followed by a fire, which has not been examined in greater detail. Wang et al. closely examines in detail the properties of two types of concrete when exposed to temperatures up to 550 °C. A binder of this concrete was modified with high temperature fly ash. Even so, temperatures during a fire can often reach 1200 °C, according to

Garlock et al.¹⁰ For this reason, our paper focuses on newly developed mortars with increased amounts of alternative raw materials exposed to synergic action of various adverse environments. In particular the influence of carbonation under subsequent thermal loads of up to 1,000°C was analyzed. Detailed examinations were also carried out by means of x-ray computed tomography (hereinafter CT), which is not a common method used for this purpose. The evaluation of porous structure and cracks in cement paste exposed to high temperatures was addressed by Kim et al.¹¹ Their research proved that, at temperatures above 900°C, a network of cracks formed in the specimens tested, causing explosive spalling. Use of the CT analytical method for evaluation of the structure of building materials is also presented by Wang and Dai.¹² These authors assessed porous systems, including the molecular diffusion of cement mortars.

Experimental

A design of the mix of polymer-cement mortar took into account the fact that the final material should have both increased fire resistance and resistance to climatic conditions (CO₂). The aim also included the applications of the largest possible amounts of alternative raw materials, which would otherwise be wasted. Portland cement CEM 42.5 R was used as a binder. 35 % of the cement was substituted by high temperature fly ash (Tusimice plant). The influence of fly ash on the durability of the cement paste was described, among others, by Donatello et al.⁶ The binder was then modified by polymeric addition, in particular a dispersion powder of co-polymer of vinyl-acetate and ethylene. To achieve good temperature resistance and, at the same time, sufficient parameters, a mix of dense and light-weight aggregate was used. The mix of aggregate consisted of fly-ash agloporite with grain size 0 – 1 mm and amphibolite with grain size 1 – 2 mm. Agloporite was intentionally used because Černý et al.¹³ proved that a good solution of addedraw materials makes it possible to manufacture this thermally resistant porous aggregate. The fact that the use of agloporite could achieve high strength in the final composite material is affirmed by Černý et al.¹⁴ Černý et al. manufactured and tested light-weight high performance concrete containing agloporite. No additional admixtures were used in the developed mortar. Consistency was adjusted by water so that effective plasticity and adhesion of the fresh mortar was achieved. The reason for such consistency is the possible application of such mortars for the repair of steel-reinforced structures. A detailed composition of the mix-design of analyzed mortar is shown below in Table 1.

Table 1: Composition of the tested mortar for its synergic effect of CO₂ and extreme temperatures

Component	Amount [kg.m ⁻³]
Cement – CEM I 42,5 R	442
Fly ash – Tušimice (ES2, ES3)	175
Vinyl acetate copolymer	20
Silica fume	27
Porous aggregate (Agloporite) 0-1mm	642
Dense aggregate (Amphibolite) 1-2mm	516
Polypropylene fibres	1.2
Water	163

Three sets of testing specimens were constituted with 40×40×160 mm dimensions. The first set was tested after 28 days of ageing. The other two sets of test specimens were intended for longer term testing. The test specimens of the last (third) set were exposed to an environment with increased concentration of gaseous CO₂ in accordance with ČSN EN 13295. Exposition in the adverse environment was ended at the age of test specimens of 90 and 150 days. To examine the influence of extreme thermal load, all test specimens were exposed to temperatures of 22 °C (reference), 400, 600 and 1,000 °C, all after 28, 90 and 150 days. This approach made it possible to compare both properties and microstructures at various ages and after exposure to various conditions. Thermal load was achieved in electric furnaces with controlled thermal curves. Increase of temperature graduated by 10 °C/min up to maximum selected temperatures. Isothermal dwell was 90 minutes. Cooling was gradual in furnaces at

a decrease rate of ca 1 °C/min. To evaluate influence of synergic action of exposition conditions, the following parameters were determined for all test specimens: volume weight, changes of weight and strength characteristics (compressive and flexural strength), including visual assessment. Analyses carried out were by physical-mechanical, physical-chemical (XRD, DTA and phenolphthalein tests) or micro-structural analyses (SEM – electron microscopy and CT – X-ray computed tomography). SEM and CT were only used for selected test specimens, the properties of which were most interesting from the point of view of actions taking place within the microstructure of those mortars analyzed.

Results and discussion

The diagram below (see Fig 1) shows that the development of volume weight, as well as changes in weight is rather balanced. Specimens made from thermally non-exposed mortar exposed to CO₂ show slightly increased compressive strength. However, this is unconfirmed by other values, i.e. the values of material exposed to 400 and 600 °C. Decreases of up to 5 % of weight were observed on specimens exposed to a thermal load of 600 °C. Decreases of weight are much steeper during exposition to a temperature of 1,000 °C. The most marked decrease of weight (13.1 %) was observed on reference mortar after 90 days, without exposure to environments with increased concentrations of CO₂ (see Fig. 1 – ΔW90-R). Mortar exposed to CO₂ showed that, after 150 days and a thermal load 1,000 °C, they decreased by 12.1 % (see Fig. 1 – ΔW150-C).

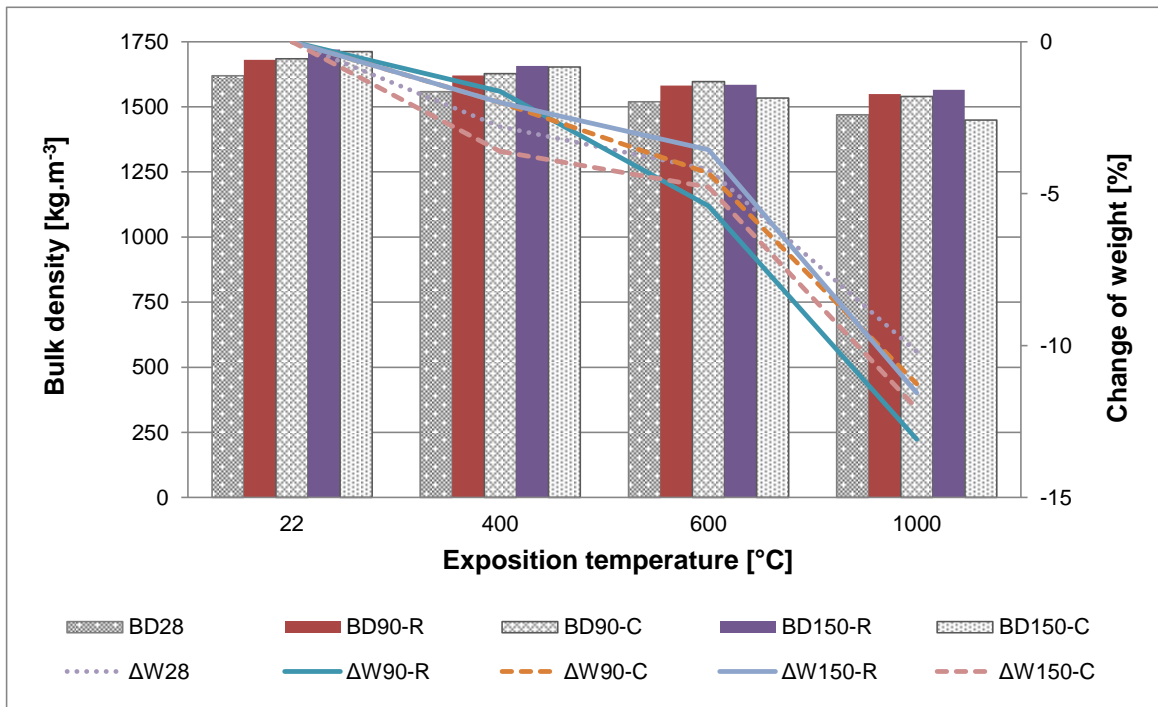


Fig.1: Bulk density and changes of weight comparison

Changes in compressive strength were more marked compared with changes of bulk density of weight (see Fig. 2). Compressive strength increases with the age of mortar. Observed strengths ranged from 36 to 46 N.mm⁻² (without thermal load). Carbonation likely also increases compressive strength, however, only to a minor extent. The source of crystals of CaCO₃ are precursors Ca(OH)₂ (portlandite in hydrated matrix) and CO₂ (from aggressive environment). An increase in strength of cement composites is typical for the action of CO₂ during initial phases of carbonation. Increases in the physical-mechanical properties are caused by the gradual filling of pores by formed products. The problem subsequently occurs when pores are full and newly formed carbonates recrystallize. At this moment, the structure is gradually deteriorated by crystallization pressure, which failed to show in the case of tested mortar and analyzed

compressive strength after 150 days. Only minor and negligible changes of compressive strength were noted on tested mortars.

The trend of slight increases of pressure during age and carbonation is not apparent after thermal load of mortar. This finding implies that the analyzed mortar could have been at a very early stage of carbonation. At this stage, chemical or mineralogical changes are not so marked. CaCO₃ (product of carbonation) decomposes at temperatures from 700 °C (fine grained form - aragonite), or 800 °C (coarse grained - vaterite). If calcite was present in increased amounts, the growing trend of carbonated mortar would most probably be apparent for the mortar exposed to thermal load up to 700 °C as well (aragonite begins to decompose at this temperature). Due to a thermal load of 600 °C (with the exception of the age of 28 days), the strengths of mortar leveled. Mortar of the age of 150 days showed higher compressive strengths when exposed to 1,000 °C. Mortar exposed to CO₂ showed only a very slight decrease of compressive strength compared to reference samples after thermal load 1,000 °C (see Fig. 2). Thermal resistance, which is characterized by the curves of reduction, showed differences at various temperatures of thermal load. Those differences were 9 % or 6 % after thermal loads of 400 °C or 600 °C, respectively. Curves of reduction of compressive strength after thermal load of 600 °C imply slightly negative influences of CO₂ on thermal resistance of analyzed mortar. However, this phenomenon is minor, only observable in the case of strength after 150 days.

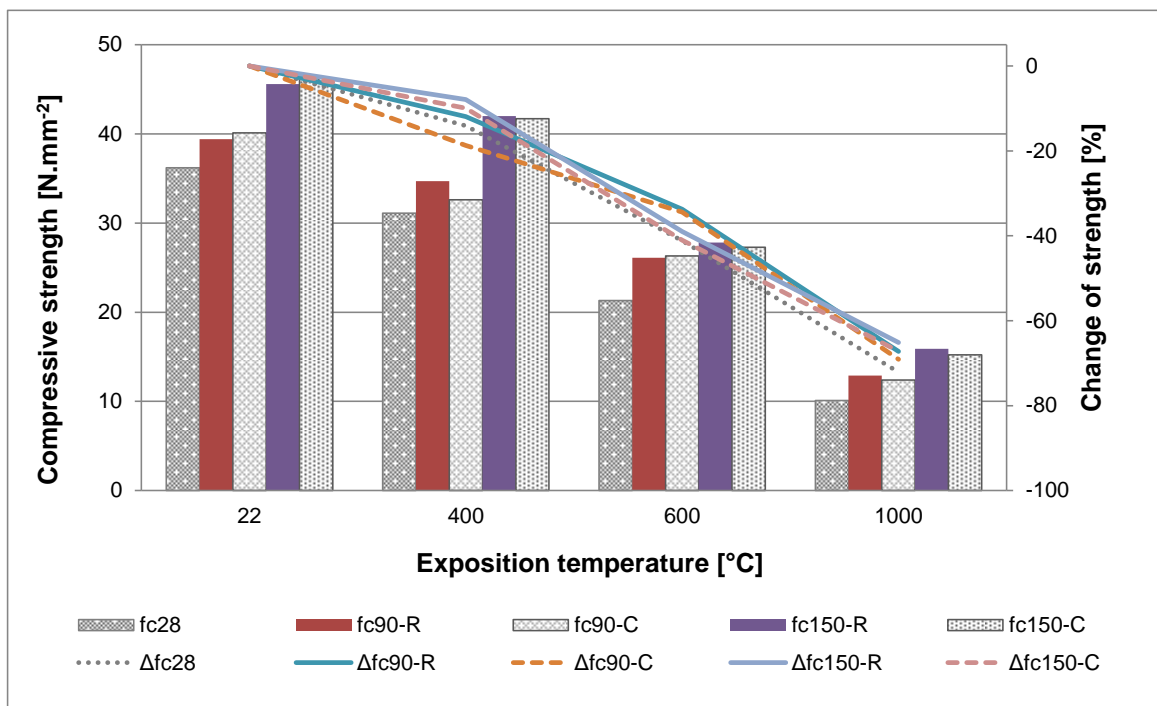


Fig. 2: Compressive strength and its changes comparison

The development of flexural strengths (see Fig. 3) was different when compared to compressive strengths. It was found no influence of carbonation, characterized by reduction of flexural strength due to exposition to environment with increased concentrations of CO₂. After 150 days, a slight reduction of strength was observed. Mortars not exposed to increased temperatures showed flexural strengths from 5.7 to 6.6 N.mm⁻². As regards thermal resistance, this is an enhancement caused by longer term ageing. Thermal resistance declines from a temperature 600 °C on; which may be caused by the adverse influence of carbonation. However, in spite of this fact, thermal resistance remains very effective. Residual flexural strength after thermal load with 1,000 °C of mortar exposed to CO₂ to 150 days is 2.6 N.mm⁻² (approximately 39 % of its original value).

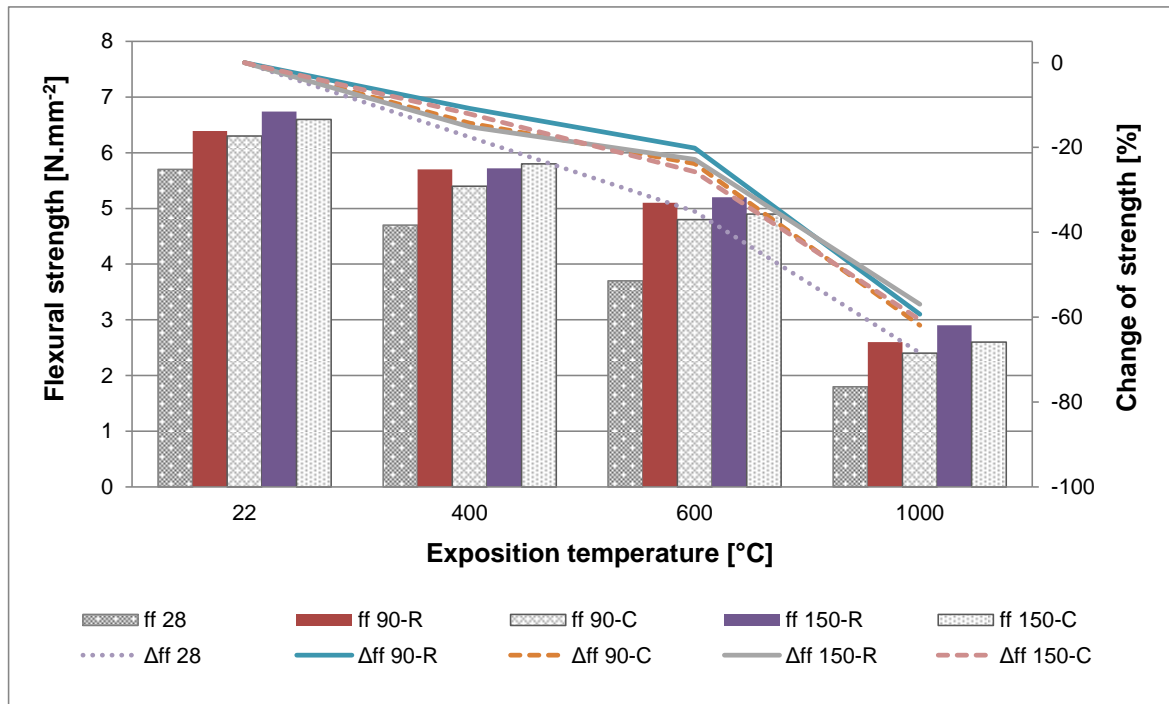


Fig. 3: Flexural strength and its changes comparison

Fig. 4 illustrates representative test samples at the age of 150 days after exposition to CO₂. Fig. 5 illustrates representative test sample at the same age after exposition to CO₂ and the subsequent action of extreme temperature of 1,000 °C. The test samples in the picture were subjected to tests of flexural strength. The picture clearly shows that there are practically no failures in the fracture area. The only notable phenomenon is a change of color shade of polymer-cement matrix. No cracks were identified by visual examination. Structure of the material is compact, both on its surface and fracture area, which represents inner structure.



Fig.4: Sample of composite exposed in environment with increased concentration of CO₂ after 150 days without thermal stress (in graphs marked as "150-C") – surface (left) and detail of fracture area (right)



Fig. 5: Sample of composite exposed in environment with increased concentration of CO₂ after 150 days and subsequent exposition to 1,000 °C (in graphs marked as “150-C”) – surface (left) and detail of fracture area (right)

The depth of carbonation was determined by the phenolphthalein test. This test was carried out only on test specimens unexposed to thermal load, at the age of 90 and 150 days. Representative test specimens appear in the pictures below (see Fig. 6). The average depth of carbonation at the age of 90 days was approximately 1.1 mm and increased at the age of 150 days up to 3.2 mm.

As regards measured values, it must be said that mortars contained agloporite which is porous aggregate with grain size 0 – 1 mm. This fact has a major impact on the porous structure of the final composite material, hence on the diffusion properties of the composite system. Various gaseous compounds such as CO₂ can better permeate such a material.



Fig. 6: Fracture area of carbonated mortar (phenolphthalein test) – 90 days (left) and 150 days (right) without high temperature exposure

Structure of tested mortar of all ages and types of exposure was analyzed in detail by means of CT. It was found that the structure to be relatively compact, aggregate and the system of pores was evenly distributed and the matrix had no significant failures or defects. Practically no failures were detected on test specimens exposed to an adverse environment with CO₂ (incl. thermal load), even after more detailed examination. For this reason, only pictures of mortar tests after 90 and 150 days are shown here, i.e. pictures of the synergic action of CO₂ and extreme temperatures (see Fig. 7 to 9).

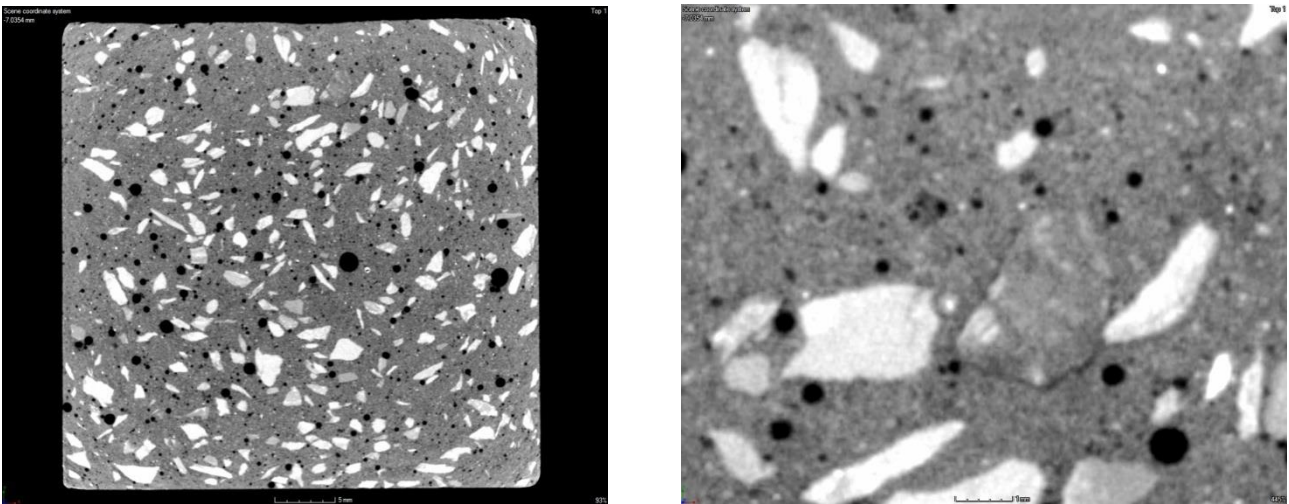


Fig. 7: CT slice of sample (40 × 40 × 160 mm; in graphs marked as “90-C”) exposed to increased concentrations of CO₂ after 90 days and subsequent exposure to 1,000 °C – cross section (left) and detail (right)

The picture clearly shows that there were very rare cracks (only μm wide) after 90 days. For example, the picture below (see Fig. 7) shows a tiny crack (with max width ca 10 μm), which was created on the transition zone of dense aggregate and matrix. Closer observation of the further picture (see Fig. 8 – on the left) reveals cracks (again, width in μm), which were mainly formed in the area of pores with a diameter of ca 1.5 mm. No failures were detected in matrix, aggregate or transitional zone.

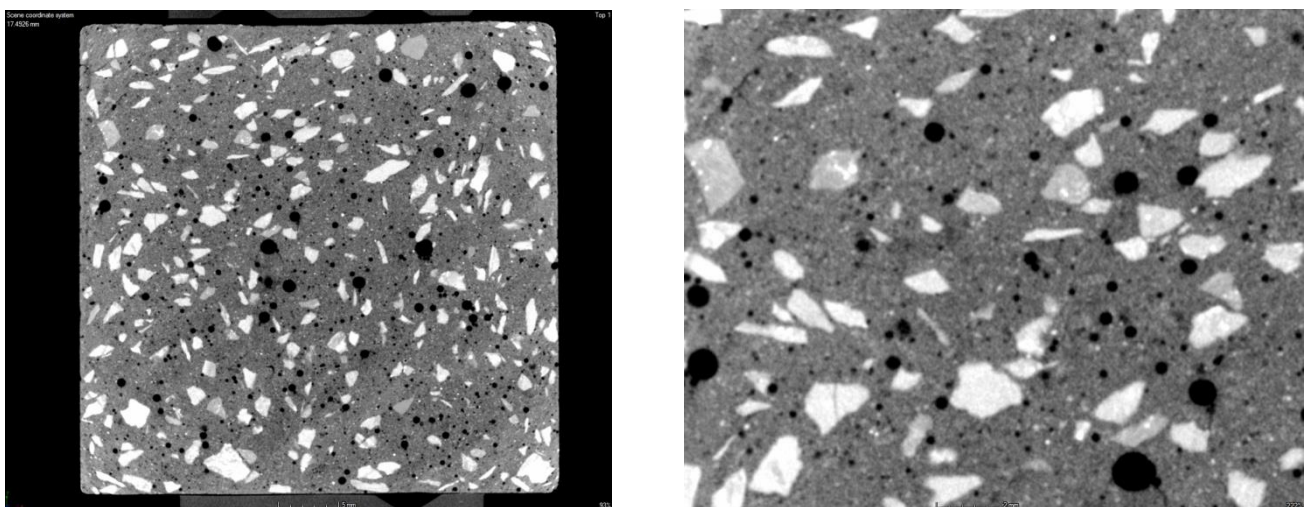


Fig. 8: CT slice of sample (40 × 40 × 160 mm; in graphs marked as “90-C”) exposed in increased concentration of CO₂ after 90 days and subsequent exposition to 1,000 °C – cross section (left) and detail (right)

The pictures below show the structure of mortar at the age of 150 days (see Fig. 9 and 10) after synergic action of CO₂ and extreme temperatures. In this case, it was observed a slightly increased number of failures, manifested as cracks. However, their occurrence remains minimal. Cracks were predominantly located in two areas: in the area of pores and in the transition zone between aggregate and matrix. The important fact is that they occurred in the transition zone of dense aggregate (amphibolite).

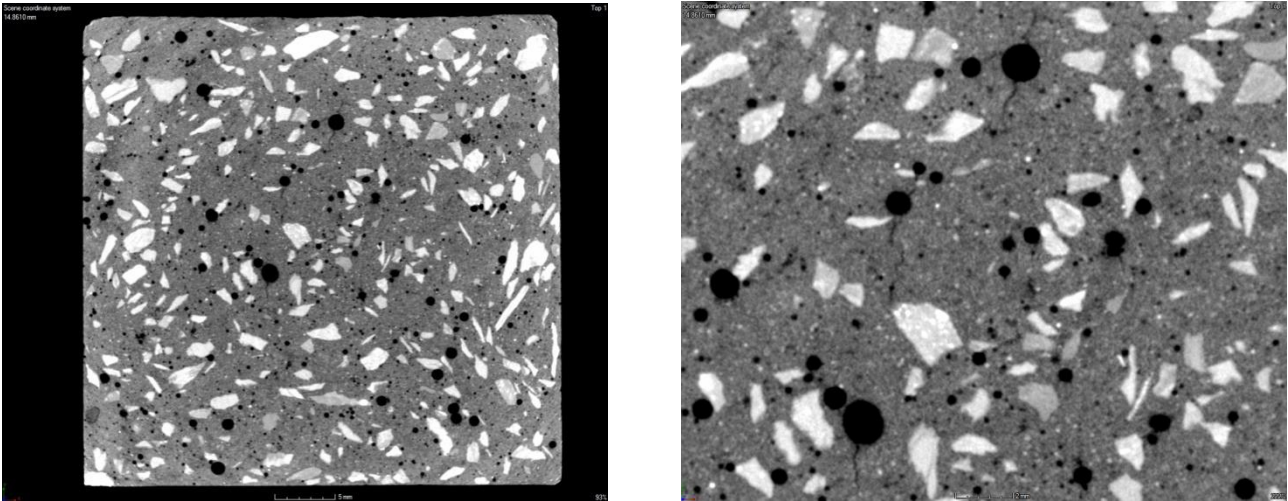


Fig. 9: CT slice of sample (40 × 40 × 160 mm; in graphs marked as “150-C”) exposed to increased concentrations of CO₂ after 150 days and subsequent exposition to 1,000 °C – cross section (left) and detail (right)

Cracks across the matrix were very rare (see Fig. 10). In all cases, those cracks identified on test specimens at the age 150 days were limited in width to only μm.

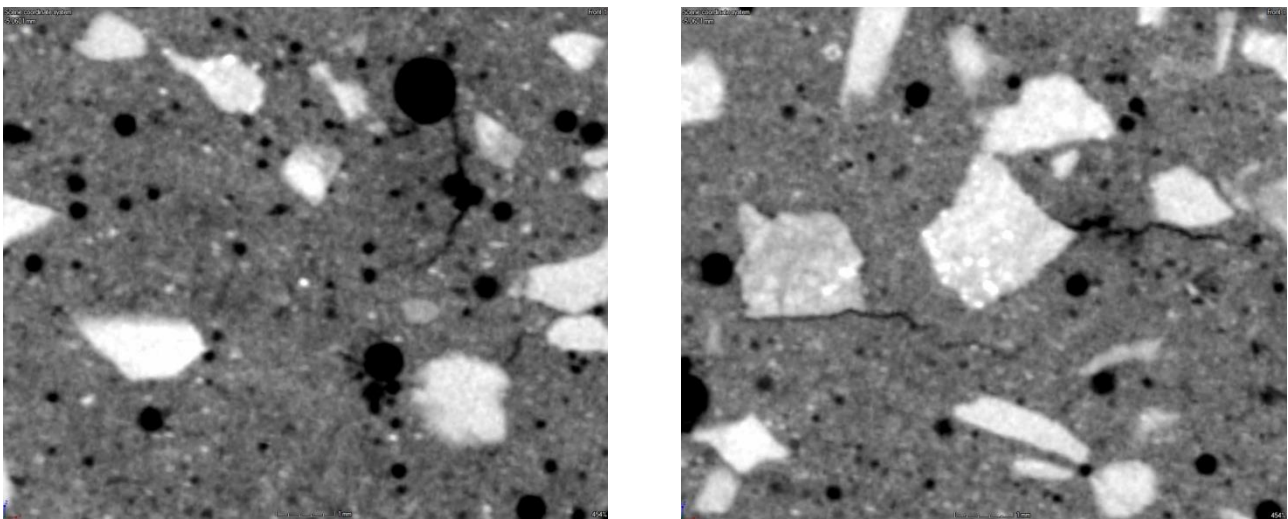


Fig. 10: CT slice of sample (40 × 40 × 160 mm; in graphs marked as “150-C”) exposed to increased concentrations of CO₂ after 150 days and subsequent exposition to 1,000 °C – cross section detail (left) and longitudinal section detail (right)

Further analyses by DTA and XRD were used for quantitative and qualitative assessment of the development of carbonation at observed time intervals. It was proven by DTA that a slight increase of the content of calcite (mostly in the form of aragonite) occurred in mortars exposed to increased concentrations of CO₂. The growth was confirmed by the slightly increased intensity of peaks of calcite in samples exposed to CO₂ in a chamber. This finding relates only to mortars of the age of 150 days. Calcite increased in only trace amounts. Otherwise, the gel structure of the C-S-H phase dominates the matrix of mortar, which was proven by XRD analysis as well as SEM.

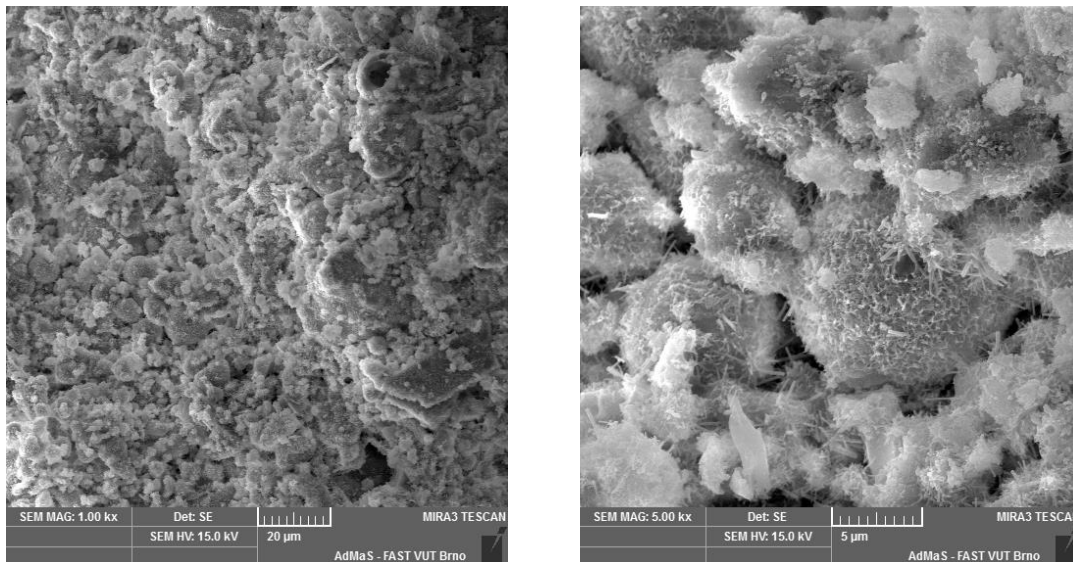


Fig. 11: SEM of mortar exposed to increased concentrations of CO₂ after 150 days

SEM made it possible to analyze in detail the microstructure of tested mortar. Assessment was emphasized of the synergic action of increased concentration of gaseous CO₂ and extreme temperatures. Our evaluation of microstructures focused on the degree of disruption of matrix and the transition zone between matrix and aggregate. Our paper shows the selected SEM images of mortar at the age of 150 days (see Fig. 11 and 12).

The picture below (see Fig. 12, left) shows the pseudo-morphosis of aragonite, however, it was only detected in trace amounts. A further picture (see Fig. 12, right) shows a more typical matrix, as is usually found in analyzed mortars. The image clearly shows a grain of fly ash encapsulated by the matrix, where a crystal of portlandite can be identified in the bottom area on the right.

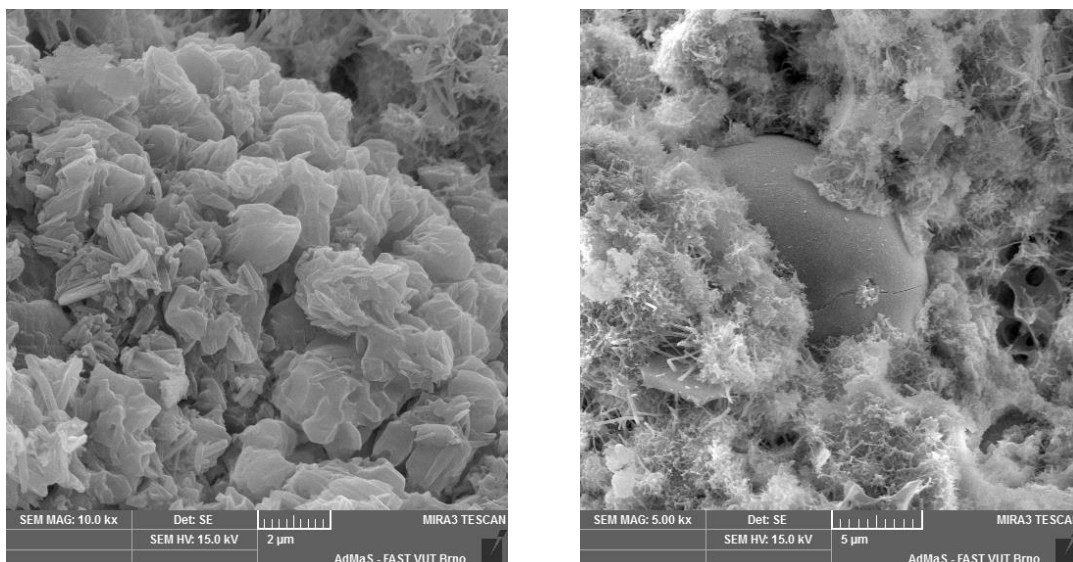


Fig. 12: SEM of mortar exposed to increased concentrations of CO₂ after 150 days and subsequent exposition to 400 °C

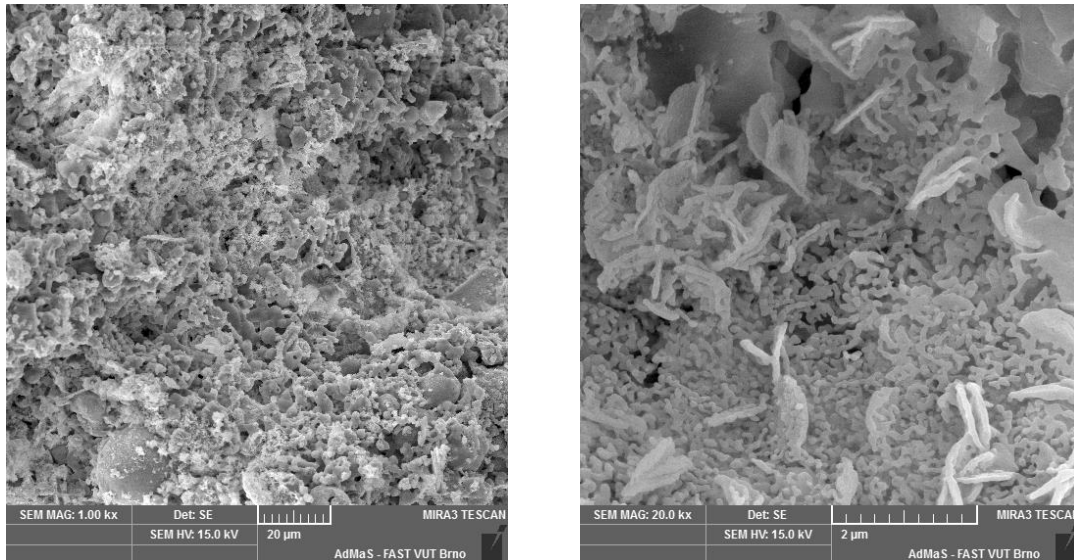


Fig. 13: SEM of mortar exposed to increased concentrations of CO₂ after 150 days and subsequent exposure to 1,000 °C

It was quite difficult to find the products of carbonation in the microstructure, which corresponds with our above-mentioned facts and findings. The picture above (see Fig 13) shows the microstructure of the material exposed to the synergic action of adverse factors (after 150 days of ageing). It is evident that the matrix microstructure is compact, with no apparent failures and defects. Only a partial decomposition caused by extreme temperatures can be observed. Neither SEM analysis identified an increased number of cracks, which corresponds with the CT results.

Conclusions

To conclude, it can be stated that mortar with high contents of alternative raw materials tested over along term time horizon (ages up to 150 days) exhibits a high resistance to combinations of adverse factors. These include increased concentrations of CO₂ and extreme temperatures (up to 1,000 °C). The matrix was modified with high temperature fly ash and a considerable amount of the aggregate was fly ash agloporite (porous aggregate manufactured by self-firing of fly ash). The developed mortar shows very good thermal resistance, which remained essentially unaffected by the action of CO₂. CT is advantageous as an analytical method for the evaluation of structures of materials exposed to aggressive substances causing degradation. This instrument of assessment is highly effective for the non-destructive evaluation of three dimensional structure including detecting failures and abnormalities in the analyzed materials. This is confirmed by the results and findings of Kim¹¹, Wang and Dai¹², who also found this method as a key to research and development of materials exposed to extremely adverse conditions. With respect to these facts, a focus on the tests and analyses appears to be very interesting in longer time horizons up to one year. The possible increase of concentrations of CO₂ might considerably accelerate the degradation observed (for example Matoušek and Drochytka⁵). It can be recommended a focus on further research to monitor and evaluate the influence of more aggressive compounds such as SO₂, which is also quite common in the atmosphere.

Acknowledgment

This paper has been prepared with the financial support of the Czech Science Foundation (GA ČR) project 15-07657S, "Study of kinetics of processes occurring in the composite system at extreme temperatures and exposed to an aggressive environment", as well as under the project No. LO1408 "AdMaS UP - Advanced Materials, Structures and Technologies", supported by Ministry of Education, Youth and Sports under the „National Sustainability Programme I”.

References

- ¹ Faella C., Lima C., Martinelli E., et al.: Mechanical and durability performance of sustainable structural concretes: An experimental study, *Cem. Concr. Compos.* 71, 85 (2016).
- ² Sisomphon K., Franke L.: Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials, *Cem. Concr. Res.* 37 (12), 1647 (2007).
- ³ Thomas C., Setien J., Polanco J. A., et al.: Durability of recycled aggregate concrete, *Constr. Build. Mater.* 40, 1054 (2013).
- ⁴ Kou S. C., Poon C. S.: Long-term mechanical and durability properties of recycled aggregate concrete prepared with the incorporation of fly ash, *Cem. Concr. Compos.* 37, 12 (2013).
- ⁵ Matoušek M., Drochytka R.: *Atmosférická koroze betonů*. IKAS ČKAIT, Praha 1998.
- ⁶ Donatello S., Kuenzel C., Palomo A., Fernández-Jiménez A.: High temperature resistance of a very high volume fly ash cement paste, *Cement and Concrete Composites*, 45, 234(2014).
- ⁷ Horszczaruk E., Sikora P., Cendrowski K., Mijowska E.: The effect of elevated temperature on the properties of cement mortars containing nanosilica and heavyweight aggregates, *In Construction and Building Materials* 137, 420(2017).
- ⁸ Wang H.Y.: The effects of elevated temperature on cement paste containing GGBFS, *In Cement and Concrete Composites*, 30(10), 992(2008).
- ⁹ Wang W., Lu C., Li Y., Yuan G., Li Q.: Effects of stress and high temperature on the carbonation resistance of fly ash concrete, *Construction and Building Materials*, 138, 486(2017).
- ¹⁰ Garlock M., Paya-Zaforteza I., Kodur V., Gu L.: Fire hazard in bridges: Review, assessment and repair strategies, *In Engineering Structures*, 35, 89(2012).
- ¹¹ Kim K.Y., Yun T.S., Park K.P.: Evaluation of pore structures and cracking in cement paste exposed to elevated temperatures by X-ray computed tomography, *Cement and Concrete Research*. 50, 34 (2013).
- ¹² Wang Y.S., Dai J.G.: X-ray computed tomography for pore-related characterization and simulation of cement mortar matrix, *NDT & E International*, 86, 28 (2017).
- ¹³ Cerny V.: Quality of the structure of ash bodies based on different types of ash, *Materiali in Tehnologije*. 49 (4), 601 (2015).
- ¹⁴ Cerny V., Kocianova M., Drochytka R.: Possibilities of Lightweight High Strength Concrete Production from Sintered Fly Ash Aggregate, *Procedia Engineering*, 195, 9 (2017).

Vysokoteplotním popílkem modifikovaná malta s obsahem agloporitu exponovaná v CO₂ a při vysokých teplotách

Tomáš MELICHAR, Jiří BYDŽOVSKÝ, Ámos DUFKA

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Veveří 331/95, 602 00 Brno

e-mail: melichar.t@fce.vutbr.cz, bydzovsky.j@fce.vutbr.cz, dufka.a@fce.vutbr.cz

Souhrn

Článek prezentuje výzkum zaměřený na synergické působení CO₂ a extrémních teplot na polymer-cementové malty. Podstatným kritériem při návrhu složení hmot bylo kromě dosažení požadovaných vlastností také co nejvyšší množství složek z alternativních surovinových zdrojů. Proto byla matrice, resp. pojivová složka, modifikována vysokoteplotním popílkem. Podstatnou část kameniva zaujímal popílkový agloporit. Agloporit je lehké kamenivo uměle vyráběné samovypalem z vysokoteplotního popílku. Malty byly testovány na odolnost proti karbonataci dle ČSN EN 13295 a následně exponovány při teplotách 22 – 1000 °C. Malty byly analyzovány i v dlouhodobějším časovém horizontu 90 a 150 dní. Hodnoceny byly jak fyzikálně-mechanické, tak fyzikálně-chemické vlastnosti, včetně mikrostruktury (SEM, DTA, XRD and CT). Bylo zjištěno, že z hlediska analyzovaného vlivu synergického působení CO₂ a vysoké teploty jsou vyvinuté malty značně odolné.

Klíčová slova: Malta, polymer, cement, popílek, agloporit, trvanlivost, oxid uhličitý, pevnost v tlaku a ohybu, extrémní teplota, odolnost, mikrostruktura

Method of biological treatment of hot air – inoculum optimization and operation of a bubble column reactor

Tereza HNÁTKOVÁ^a, Michal ŠEREŠ^{a, b}, Jan CHALUPA^b, Martin HALECKÝ^b, Jiří BÁRTA^c

^a DEKONTA, a.s., Dřetovice 109, 273 42, Stehelčevy, Czech Republic, e-mail: hnatkova@dekonta.cz

^b University of Chemistry and Technology, Prague, Department of Biotechnology, Prague, Czech Republic

^c University of South Bohemia in České Budějovice, Department of Ecosystem Biology, České Budějovice, Czech Republic

Abstract

Use of two previously isolated and described thermophilic bacteria *Geobacillus caldxylosilyticus* BGSC W98A1 and *Aeribacillus pallidus* in bubble column reactor for biological treatment of waste hot air was tested. The development of inoculum composition was carried out using the method of the goal-directed adaptation depending on final application by the addition of the pollutants as a primary source of carbon and energy into the culture medium. Acetone, ethyl acetate, propionic acid, α -pinene, triethylamine (TEA) and dimethyl sulfide (DMS) in the mixture were used to pollute a hot (50 °C) air. Those mixtures of odor pollutants with different physical-chemical properties, structure, biodegradability and claims on their specific degrader are representative of air pollution that is commonly present in real off-gases. Finally, the analyses of taxonomic distribution of bacteria at the end of the reactor operation were performed. The results confirmed high differences in removing of individual pollutants and surviving of both introduced thermophilic bacteria in the reactor.

Keywords: inoculum optimization, thermophilic biofiltration, bubble column reactor, mixed pollution, *Geobacillus caldxylosilyticus*, *Aeribacillus pallidus*

Introduction

Hot waste air refers to, off-gas with temperature exceeding 50 °C with variable moisture and volatile organic compounds (VOC) content. For purposes of this work we focus mainly on waste air generated by rendering, composting and foodstuff drying facilities. Such air typically contains wide range of VOCs with different moieties (volatile fatty acids, organic amines, sulfides etc.)¹⁻³. Biofiltration, purification of the waste air using biological agent in different types of reactors, is a dominant technology used for limiting volatile organic compounds (VOC) emissions. Biofiltration process can, under certain conditions, lead to reactor overheating and subsequent selection of thermophilic strains⁴. This phenomenon focused the scientific interest on thermophilic biofiltration, a technology where the reactor is operated at elevated temperatures (50 – 60 °C) and utilizes thermophilic or thermotolerant bacteria. This technology can be applied for treatment of hot waste air or biofiltration in hot climate.

The main advantage of this technology is elimination of energy demand for cooling of hot waste air, which can be considerable, especially in case of high relative humidity. Moreover, given the right degrader, the elevated temperatures can be advantageous, because of enhanced biodegradation kinetics⁵. Enhanced biodegradation kinetics affect the process both directly by improving removal rate of individual compound or indirectly by decreasing inhibitory effects caused by substrate competition⁶. Mohammad et al. compared performance of mesophilic and thermophilic perlite packet biofilters treating BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes mixture). The thermophilic biofilter showed higher overall EC, lower pressure drop better removal of benzene than mesophilic biofilter under same OL.⁶ Similarly Montes et al. showed, that thermophilic biofilter degrading α -pinene performed better (EC = 293 g·m⁻³·h⁻¹), than mesophilic one (EC = 195 g·m⁻³·h⁻¹) under the same conditions⁷.

In recent years thermophilic biofiltration has been carried out in reactors well tested for mesophilic biofiltration. Conventional biofilters were investigated for treatment of methanol and α -pinene⁸, benzene and toluene⁹, BTEX⁶, MTBE (methyl tert-butyl ether)¹⁰, hydrogen sulphide¹¹, benzene, hexane and toluene¹² and sulfur dioxide¹³. Biotrickling filters were used for treatment of ethanol¹⁴, hydrogen sulphide^{15, 16}, isobutyraldehyde and 2-pentanone¹⁷, α -pinene^{7, 18} and trimethylamine¹⁹. Not much has been published on thermophilic biofiltration in suspended growth reactors. Montes et al. investigated α -pinene removal in two-phase stirred tank²⁰. Suspended growth reactors (bubble column reactors, airlift reactors and stirred tanks) offer greater possibilities for monitoring and regulation of significant process parameters (DOC, pH, biomass growth), which can help to further elucidate complex processes occurring during the biofiltration process as opposed to conventional biofilters which are often considered with “black box” approach²¹. Also not much has been published on thermophilic biofiltration of relevant, real-life compound mixtures which are typically generated by target facilities. While it has been shown, that it is possible to remove some of the compounds individually^{15, 18, 19, 22}, in case of pollutant mixture following factors should be considered: preferential degradation of easily digestible substrate by wide range of microbial strains, subsequent elimination of strains with specific activities and accumulation of not degraded pollutants in media^{21, 23-25}.

Inoculum optimization, selection of a suitable biocatalyst, is crucial step for efficient biofiltration as well as characterization of relevant strains which possess specific degradation activity. In this work the attention is focused on *Aeribacillus pallidus* and *Geobacillus caldxylosilyticus*. *Aeribacillus pallidus*, formerly known as *Geobacillus pallidus*²⁶ or *Bacillus pallidus*²⁷ is gram positive, rod-shaped, endospore-forming bacteria with temperature range for growth (30 – 67 °C) and optimum growth conditions (55 – 60 °C) an pH 7 – 8²⁸. Mnif et al. investigated biodegradation capability of bacterial strain very close to *A. pallidus* (99 % similarity), it was able to utilize wide range of aromatic compounds: benzoic acid, gallic acid, ferulic acid, m-cresol or phenol. On the other hand it was not able to degrade catechol, naphthalene, fenanthren or toluene²⁹. It possess and gene sequence YfIT, which is related to heat induced thermotolerance, moreover its genome sequence has recently been published³⁰. *Geobacillus caldxylolyticus* formerly known as *Saccharococcus caldxylolyticus*³¹ is a gram positive, rod-shaped, endospore-forming bacteria with temperature range for growth (43 – 75 °C) and optimum growth conditions 65 °C and pH 6.8 – 7.2.

In this work we investigate thermophilic biofiltration of pollutant mixture (mixture) based on real-life hot waste air composition in bubble column reactor with focus on optimization of inoculum composition.

Experimental part

Microorganism's origin and determination

Used bacteria were obtained from samples with potential content of thermophilic or thermotolerant microorganisms originated from long-term operated biofiltr and from burning coal mine dumps in Ostrava, the Czech Republic. Samples underwent an enrichment cultivation using basic salt medium at 60 °C. Mixture of VOCs containing toluene, butyl acetate, methyl isobutyl ketone, heptane and decane with the weight ratio of 1:1:1:1:1 served as the sole energy and carbon sources. Standard isolation procedure at 60°C was applied and DEV agar were used. Finally, after screening degradation tests, *Geobacillus caldxylosilyticus* BGSC W98A1 and *Aeribacillus pallidus* were chosen to be most promising thermophilic bacteria for biofiltration of hot gases.

Total bacterial genomic DNA was extracted using UltraClean® Microbial DNA Isolation Kit (MoBio, USA) following the manufacturer's instructions. Amplification of the 16S-rRNA V6–V9 region was performed using forward primer 926F (5'-AACTYAAAKGAATTGACGG-3')³² attached to the Roche A adapter for 454-library construction and reverse primer 630R (5'-CAKAAAGGAGGTGATCC-3')³³ attached to the Roche B adapter. For multiplexing purposes, each primer included a 10-nt barcode sequence. The PCRs were performed for each sample with Fast Start PCR System (Roche, Mannheim, Germany) containing 20 ng of DNA. PCR reactions were pooled and purified using a QiaQuick PCR Purification Kit (Qiagen, Hilden, Germany). After quantification using a QuantiFluor® dsDNA quantification kit and Quantus Fluorimeter (Promega, Madison, USA). The sequencing of the partial 16S-

rRNA genes was performed on a 454 GS Junior system (Roche). Amplicons were sequenced as recommended in the instructions of the manufacturer for amplicon sequencing. Sequences were processed and data were analyzed according to the 454 operating procedure using uparse v8³⁴.

Microplate Reader tests

The culturing of the microorganisms was performed in the Microplate Reader ELx808 apparatus where the ability of the microorganisms to grow in individual model solutions of selected pollutants were monitored in three repeated series and where control culturing, which means without an added source of carbon and energy, is performed. The growth of the microorganisms was expressed as a change in optical density (O.D.) which was measured automatically every half an hour at wavelengths 450 and 630 nm. The inocula were prepared by submerged culturing of the microorganisms in a medium selected depending on the experiment nature with an added source of carbon and energy with relevant concentration. Data were evaluated based on direct indicators, specifically an increase/decrease in optical density of the culture medium depending on a defined composition of the model solution allowing the stimulating/inhibiting effect of the solution on the respective microbial population to be evaluated. An increase in optical density is regarded as the manifestation of the stimulating effect of the tested solution. On the other hand, a decrease in optical density is regarded as the manifestation of the inhibiting effect of the tested solution. All experiments were performed in 3 repeated series.

Oxitop test

The cultures were simultaneously tested in the Oxitop apparatus allowing CO₂ generated during aerobic culturing to be measured. CO₂ was absorbed in sodium hydroxide solution. This reduces pressure in the closed culture bottle corresponding to consumed O₂. Based on the state equation it was then possible to calculate a decrease in the partial pressure of O₂ that is consumed by the bacteria. All experiments were performed in 3 repeated series. Measured data was later compared to the model of bacterial growth in the GraphPad Prism 4.0 application and the respective growth parameters (i.e. specific growth rate and the lag (or the adaptation phase) duration) were calculated.

Chemicals

During the operation of the reactor basic salt medium (BSM) with following composition was used as growth medium (g·l⁻¹): K₂HPO₄ 4.3; KH₂PO₄ 3.4; (NH₄)₂SO₄ 1.5; KNO₃ 0.5; MgCl₂ 0.3; ZnSO₄·7H₂O 6·10⁻⁵; MnSO₄·H₂O 2·10⁻⁵; CuSO₄·5H₂O 2·10⁻⁵; FeSO₄·7H₂O 3.2·10⁻⁵; CaSO₄·0.5 H₂O 3·10⁻⁵; CoSO₄·7H₂O 2·10⁻⁵; Na₂B₄O₇·10H₂O 2·10⁻⁵. Acetone (≤ 99.5 %) dimethyl sulfide (DMS) (≤ 99.0 %), propionic acid (≤ 99.5 %), ethyl acetate (≤ 99.5 %), triethylamine (≤ 99 %) and α-pinene (≤ 99.0 %) from Sigma-Aldrich were used as pollutants in the biofiltration system and as standards for GC-FID calibration.

Reactor setup

The bubble column reactor (BCR) shown in Fig. 1 consisted of glass column with internal diameter of 7.5 cm. Total reactor height was 86 cm and working volume of 1.5 l and water level 37 cm. Working temperature was in range 50 – 55°C and the reactor was heated with six pieces of flexible heater TF 0412V/15W (Malapa, Czech Rep.) adhered to the reactor surface and regulated with socket thermostat TX3 (Conrad, GmbH) and 12 V transformer. A glass frit with porosity 40 – 100 μm and diameter 6.5 cm was used as gas distributor. Syringe pump Gilson 402 (Gilson Inc., France) was used for loading of the pollutants to the inlet air stream, namely acetone, ethyl acetate, propionic acid, α-pinene, TEA and DMS with the weight ratio of 1:1:1:1:1:1. Mixtures were loaded through T-shaped glass tubes filled with glass cotton for efficient evaporation. Dissolved oxygen concentration was measured by polarographic sensor In Pro 6050 (Mettler Toledo Inc., Czech Rep.) using multi-parameter converter M300 (Mettler Toledo) and was automatically recorded in 5 min intervals. Neutral pH was maintained at 7 ± 0.5 by automatic pH stat MPH66 (Insa, Czech Rep.) with electrode OP-0718P

(Radelkis Ltd., Hungary) using 1M NaOH solution. Water evaporation was compensated by providing periodic supply of water. Reactor performance in terms of removal efficiency and elimination capacity was evaluated by measuring pollutant concentration in the inlet and outlet gas stream.

The reactor was inoculated with mixture of *Geobacillus caldxylosilyticus* BGSC W98A1 and *Aeribacillus pallidus* in the ratio of 2:1.

Acetone, ethyl acetate, propionic acid, α -pinene, TEA and DMS in the mixture were used as representatives of odor pollutants that are commonly present in off-gases from composting plant and also foodstuff drying facilities. Interactions of those pollutants with different physical-chemical properties, structure, biodegradability and claims on their specific degraders were tested during their simultaneous degradation in BCR. Overall reactor operation time was 40 days. Loading by inlet concentration in steps of 0.8, 1.6 and 2 g.m⁻³ (sum of individual pollutants) and constant air flow rate of 1 l.min⁻¹ was applied to determine effect of reactor overloading on degradation of individual pollutants and on composition of degrading bacterial community.

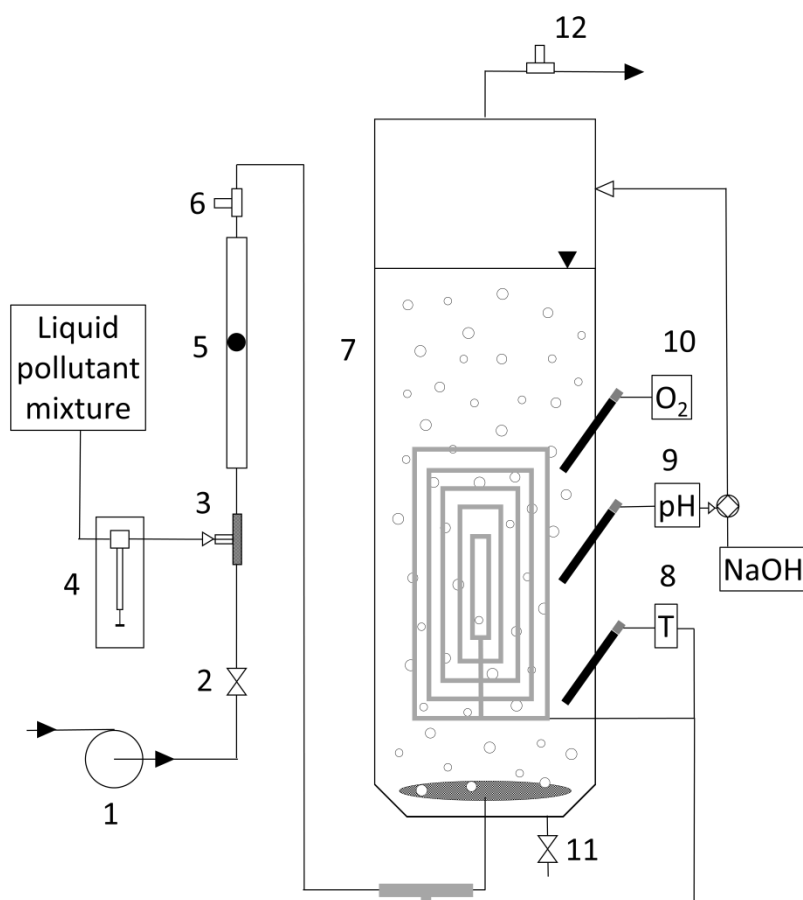


Figure 1. Bioreactor setup: (1) blower, (2) control valve, (3) evaporating T fittings filled with glass wool, (4) syringe pump, (5) flow meter, (6) inlet gas sampling port, (7) bubble column with an air sparger (frit), (8) temperature control, (9) pH electrode linked to pH control system, (10) dissolved oxygen electrode, (11) dump valve, (12) outlet gas sampling port

Methods for gas phase analysis

Pollutant concentration in the gas phase was determined by gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID) 6890N Network GS system (Agilent Technologies, USA). Gas samples were taken by syringe Hamilton Bondauz Gastight ® 1750. The GC setting was the same as previously published²¹

Evaluation parameters

Elimination capacity (EC):

$$EC = (C_{in} - C_{out}) \cdot \frac{Q}{V_b} [g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}]$$

Organic load (OL):

$$OL = C_{g\ in} \cdot \frac{Q}{V_n} [g \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}]$$

Removal efficiency (RE):

$$RE = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \cdot 100 \quad [\%]$$

where C_{in} and C_{out} are inlet and outlet pollutant concentration [$g \cdot m^{-3}$], respectively, V_b is operating bioreactor volume [m^{-3}], Q is the air flow rate [$m^{-3} \cdot h^{-1}$].

Results and discussion

Optimization of inoculum

The purposefully selected ratio of the representatives of the two bacterial strains – *Geobacillus* and *Aeribacillus* with evident capability of growth competition within the given range of temperature-dependent growth conditions had a positive impact on the growth rate of the inoculum and the total growth of the microbial population in the course of the biofiltration process as provided in Figure. 2. This increase can be up to twice as high.

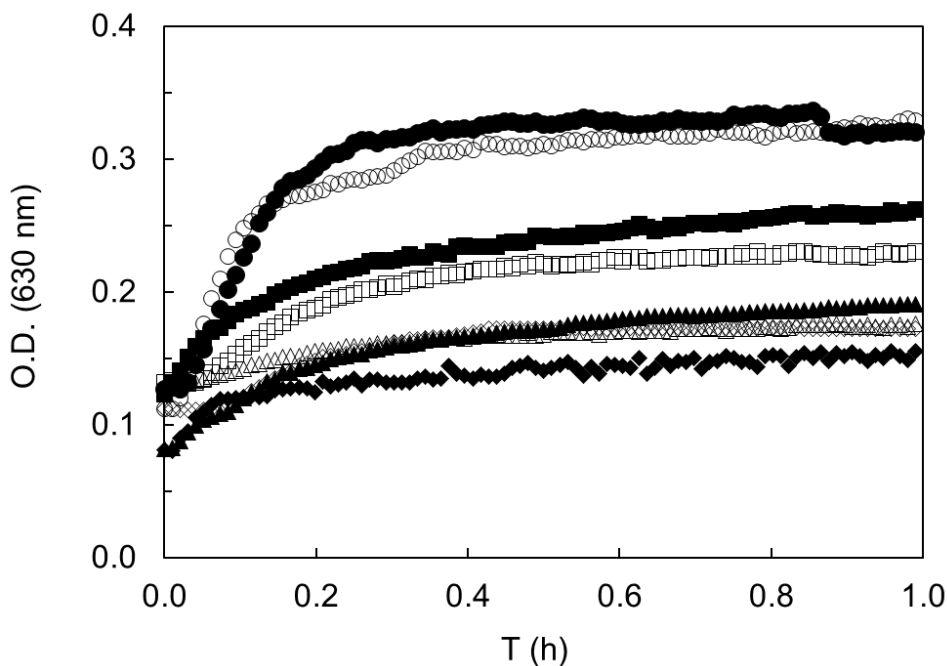


Figure 2. Influence of inoculum composition on its growth rate and yield of biomass (propionic acid $C_{in}=500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; ●○ - *Aeribacillus pallidus*: *Geobacillus caldoxylosilyticus* BGSC W98A1 – 2:1; ■□ *Aeribacillus pallidus*:*Geobacillus caldoxylosilyticus* BGSC W98A1 – 1:2; ▲ -*Aeribacillus pallidus*; △ *Geobacillus caldoxylosilyticus* BGSC W98A1.

The inoculum comprising the strain mixtures *Geobacillus caldoxylosilyticus* BGSC W98A1: *Aeribacillus pallidus* with and without pre-cultivation on selected target pollutant in the ratios of 1:1; 2:1; 1:2, respectively, was used for submerged cultivation test. The culture prepared in this manner with initial optical density O.D. = 0.1 at the culture temperature of 40 °C was subsequently used in the

cultivation tests for the growth on propionic acid with initial concentration of 500 mg.L⁻¹. In Fig. 2, the curves indicate the growth of the microbial population in time characterizing the influence of the inoculum composition on the course of the adaptation phase.

The purposefully selected ratio of the representatives of the two bacterial strains – *Geobacillus* and *Aeribacillus* with evident capability of growth competition had a positive impact on the growth rate of the inoculum and the total growth of the microbial population in the course of the biofiltration process as provided in Fig. 2. This increase can be up to twice as high.

Table 1: Testing the development of the metabolic potential on propionic acid with initial concentration of 500 mg.L⁻¹ by the method of targeted adaptation of the inoculum depending on the final application of the addition of propionic acid as the sole source of carbon and energy to the culture medium

<i>Geobacillus caldxylosilyticus</i> strain BGSC W98A1	Growth rate (mg O₂.L⁻¹.h⁻¹)	sd
With pre-cultivation on propionic acid	25.4	0.5
Without pre-cultivation on propionic acid	13.7	0.1
<i>Aeribacillus pallidus</i>	Growth rate (mg O₂.L⁻¹.h⁻¹)	sd
With pre-cultivation on propionic acid	29.5	0.4
Without pre-cultivation on propionic acid	14.3	0.2

Testing the development of the metabolic potential on a selected group of pollutants by the method of targeted adaptation of the inoculum depending on the final application via the addition of the pollutant as the sole source of carbon and energy showed that both tested strains demonstrate, in the case of pre-cultivation on target pollutant, higher degradation rate on propionic acid. The increase in the degradation rate for *Geobacillus* and *Aeribacillus* at the culture temperature 40 °C by 85 and 106 %, respectively, have been achieved as depicted in Tab. 1.

Operation of bubble column reactor

Results of BCR performance are placed in Figure 3. Very high degradation efficiency (above 90 %) was found for ethyl acetate, propionic acid regardless of organic load. Generally, both pollutants are very well degradable and soluble, thus, both mass transfer to aqueous medium and their degradation from the medium are quick. The introduced bacteria were tested on propionic acid, therefore, nearly total removal efficiency for propionic acid and ethyl acetate, which is similar substance, is not surprising. At first glance, the last oxygenated pollutant, acetone, appears to be easily degradable, however, it requires specific initial reaction, which can in some cases even include carboxylation by CO₂^{35, 36}. Acetone removal, despite good mass transfer, was low with values in the range of 15 – 20 % independently on the organic load. This preference of more easily degradable propionic acid and ethyl acetate over acetone was previously observed in both biotrickling filter and biofilter under mesophilic conditions³⁷. Moreover, acetone accumulation in liquid media, rather than biodegradation, was observed under overloading conditions. This phenomenon occurred during mesophilic biofiltration of paint solvents³⁷ and styrene-acetone mixture²³ in biotrickling filter and also in BCR treating styrene-acetone mixture²¹.

Both organic pollutants with heteroatoms, DMS and TEA, shown average removal efficiency, since they require specific degraders with ability to cleave S-C or C-N bonds. Removal efficiency of DMS was 40 – 50 % only slightly dependant on organic load. On the other hand, removal efficiency of TEA was highly depended on organic load. Initially its removal efficiency was close to zero; however, after the acclimation period it rose above 90 %. After further increase of the whole organic load (69 g.m⁻³.h⁻¹) removal efficiency dropped to values around 50 %. The minimal removal efficiency of TEA at the initial phase of loading tests was probably caused by lack of its degraders. Neither *Geobacillus caldxylosilyticus* nor *Aeribacillus pallidus* was probably able to grow on TEA. Composition of microbial

population at the end of the reactor operation (Figure 5) indicates emergence of new strains which possess the ability to degrade TEA.

Oxygenated organic compounds or hydrocarbons^{29, 38-40} were degraded by representatives of family *Bacillaceae*. On the other hand, representatives of genus *Bacillus*, *Geobacillus* and *Paenibacillus* are known by its ability to biodesulfurization^{41, 42} i.e. cleavage of S-C bonds in sulfur organic compounds frequently at thermophilic conditions.

The last used pollutant α -pinene is specific in several ways in comparison with other used pollutants in mixture. It is hydrocarbon, thus, oxygenases are required for initiation of its degradation. Moreover, it is complex molecule, which generally leads to poor degradability. Finally, its hydrophobic character and very low solubility cause poor mass transfer, therefore, low availability for cells in aqueous medium. Those are reasons for low removal of α -pinene in BCR (less than 30 %), moreover, it got even lower with increasing of whole organic load (Figure 3).

Interactions between individual pollutants that led to decrease in removal efficiency were observed during their simultaneous biofiltration, particularly when pollutants significantly varied in physical-chemical properties and/or biodegradability. Mohseni and Allen published negative effect on α -pinene degradation by presence of hydrophilic compound (methanol) in compost and wood chips packed biofilter⁴³. Similar phenomena were observed for hydrophobic pollutants in mixtures with polar, e.g. styrene-acetone and paint solvents in different types of reactors^{21, 23, 37}.

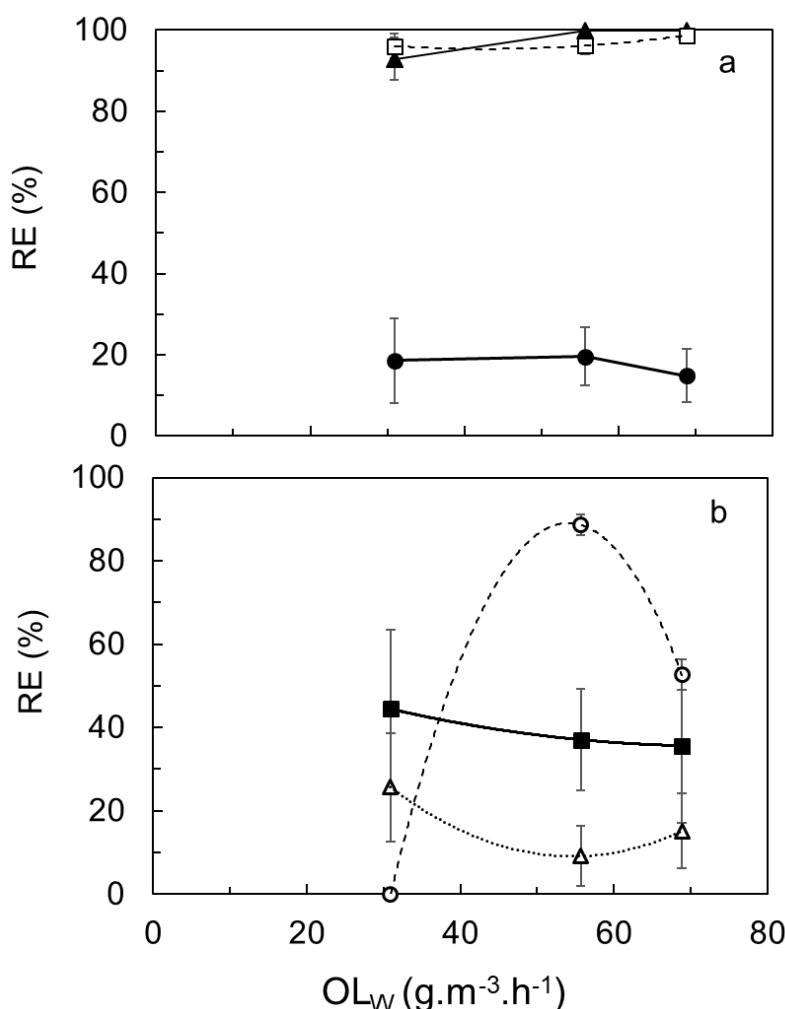


Figure 3. Efficiency of removal of individual pollutants from their mixture in BCR during loading by inlet concentration. Degradation efficiency of ethyl acetate (▲), propionic acid (◻), acetone (●) in Figure a, DMS (■), TEA (○) and α -pinene (Δ) in Figure b.

Although removal efficiency and elimination capacity of ethyl acetate and propionic acid were high, the lower removal efficiency of acetone, DMS and TEA and poor removal efficiency of α -pinene caused low values of overall removal efficiency and elimination capacity (Figure 4). The mixture was removed with maximal removal efficiency of 47 % and maximal elimination capacity of $27 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$. Above the organic load of $56 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ overloading of the BCR was observed i.e. both overall removal efficiency and elimination capacity decreased. Dissolved oxygen concentration was measured during BCR operation. It ranged from starting values of $5.7 \pm 0.5 \text{ g.l}^{-1}$ to values of $5.2 \pm 0.3 \text{ g.l}^{-1}$ at the end of the BCR operation during the highest organic loading of $69 \text{ g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$ (data not shown). Thus, no limitation of biological processes by oxygen was observed and oxygen mass transfer was sufficient for the biodegradation process at $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

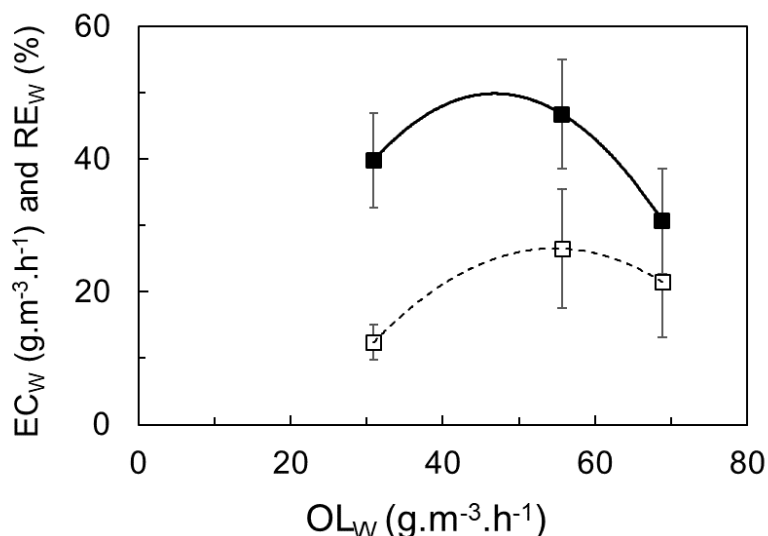


Figure 4. Overall removal efficiency (■) and elimination capacity (□) in BCR during loading by inlet concentration.

Analysis of microbial mixed culture at the of end BCR operation

An analysis of taxonomic distribution of bacteria in 40th day of BCR operation was performed. Results are shown in Figure 5. Genus *Aeribacillus* predominated in bacterial mixture with 64 %. Also, the second introduced genus *Geobacillus* had significant share of 9 %. Further bacteria appeared in the population, namely representatives of the genus *Blastocatella* (9 %), genus *Achromobacter* (2 %) and family *Rhodocyclaceae* (16 %). Although both introduced bacteria were able to survive in competitive nonsterile environment with pollutants as the sole energy and carbon sources, *Aeribacillus* shown much stronger adaptability and vitality.

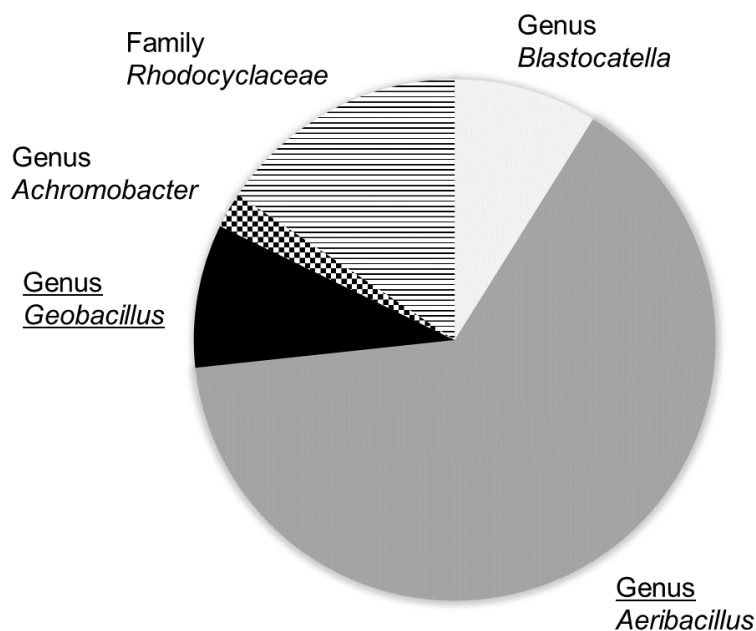


Figure 5: Activated sludge bacteria composition in 40th day of BCR operation. Pie charts represent relative abundances of different bacteria genus or family only in case of *Rhodocyclaceae* that was not more precisely defined.

Conclusions

The results demonstrably confirmed the higher growth rate of the mixture of test strains compared to the individual cultivation results, optimal ratio of *Geobacillus caldoxylosilyticus* BGSC W98A1 and *Aeribacillus pallidus* was 1:2.

Individual pollutants were removed from waste gas, based on real off-gas composition, with very different rates. Ethyl acetate and propionic acid were removed almost completely, while removal of DMS and TEA was limited, probably due to specific degrader requirements. Least removable pollutant was α -pinene with removal efficiency below 30 %. The process was not limited by dissolved oxygen concentration.

Introduced *Aeribacillus* and *Geobacillus* predominated in bacterial mixture with summary percentage of that genus of 73 % after 40 days of BCR operation.

This method of biological hot ($T > 35^{\circ}\text{C}$) off-gas treatment can be utilized in various industries, particularly to remove odor organic acids and/or their derivatives. The most extensive application of this technology can be seen in incineration plants, composting plants, smoke houses or wastewater treatment plants.

List of symbols

TEA	triethylamine
DMS	dimethyl sulfide
EC	elimination capacity ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$)
OL	organic load ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$)
RE	removal efficiency (%)
BTEX	benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes mixture
MTBE	methyl tert-butyl ether
DEV	nutrient agar based on meat extracts
OD	optical density

Acknowledgment

This work was supported by the Technology Agency of the Czech Republic under the project No. TH01030048.

References

1. Lin Y. H., Chen Y. P., Ho K. L., Lee T. Y., Tseng C. P.: J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng. 48, 1420 (2013).
2. Li J. J., Wu Y. D., Zhang Y. L., Zeng P. Y., Tu X., Xu M. Y., Sun G. P.: Environ. Technol. 36, 1050 (2015).
3. Vieira M. M., Schirmer W., Lisboa H. D., Belli P., Guillot J. M.: Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 24115 (2016).
4. Lapara T. M., Alleman J. E.: Water Res. 33, 895 (1999).
5. Feitkenhauer H., Schnicke S., Muller R., Markl H.: Appl. Microbiol. Biotechnol. 57, 744 (2001).
6. Mohammad B. T., Veiga M. C., Kennes C.: Biotechnol. Bioeng. 97, 1423 (2007).
7. Montes M., Veiga M. C., Kennes C.: Bioresour. Technol. 101, 9493 (2010).
8. Dhamwichukorn S., Kleinheinz G. T., Bagley S. T.: J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 26, 127 (2001).
9. Cho K.-S., Yoo S.-K., Ryu H. W.: J. Microbiol. Biotechnol. 17, 1976 (2007).
10. Moussavi G., Bahadori M. B., Farzadkia M., Yazdanbakhsh A., Mohseni M.: Biochem. Eng. J. 45, 152 (2009).
11. Ryu H.-W., Yoo S.-K., Choi J. M., Cho K.-S., Cha D. K.: J. Hazard. Mater. 168, 501 (2009).
12. Hu Q.-y., Wang C., Huang K.-x.: Chem. Eng. J. 279, 689 (2015).
13. Zhang J., Li L., Liu J.: Bioresour. Technol. 180, 106 (2015).
14. Cox H. H. J., Sexton T., Shareefdeen Z. M., Deshusses M. A.: Environ. Sci. Technol. 35, 2612 (2001).
15. Datta I., Fulthorpe R. R., Sharma S., Allen D. G.: Appl. Microbiol. Biotechnol. 74, 708 (2007).
16. Luvsanjamba M., Sercu B., Van Peteghem J., Van Langenhove H.: Chem. Eng. J. 142, 248 (2008).
17. Luvsanjamba M., Sercu B., Ketesz S., Van Langenhove H.: J. Chem. Technol. Biotechnol. 82, 74 (2007).
18. Montes M., Veiga M. C., Kennes C.: Environ. Technol. 35, 2466 (2014).
19. Wei Z., Huang Q., Ye Q., Chen Z., Li B., Wang J.: Atmos. Pollut. Res. 6, 428 (2015).
20. Montes M., Rene E. R., Veiga M. C., Kennes C.: Chemosphere 93, 2914 (2013).
21. Vanek T., Silva A., Halecky M., Paca J., Ruzickova I., Kozliak E., Jones K.: J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng. 52, 905 (2017).
22. Luvsanjamba M., Kumar A., Van Langenhove H.: J. Chem. Technol. Biotechnol. 83, 1218 (2008).
23. Vanek T., Halecky M., Paca J., Zapotocky L., Gelbicova T., Vadkertiova R., Kozliak E., Jones K.: J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng. 50, 1148 (2015).
24. Vanek T., Karlova P., Halecky M., Paca J.: N. Biotechnol. 29, S191 (2012).
25. Zapotocky L., Halecky M., Vanek T., Paca J., Kozliak E., Jones K., Soccol C. R.: Braz. Arch. Biol. Technol. 57, 782 (2014).
26. Minana-Galbis D., Pinzon D. L., Gaspar Loren J., Manresa A., Oliart-Ros R. M.: Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 60, 1600 (2010).
27. Scholz T., Demharter W., Hensel R., Kandler O.: Syst. Appl. Microbiol. 9, 91 (1987).
28. Yasawong M., Areekit S., Pakpitchareon A., Santiwatanakul S., Chansiri K.: Int. J. Mol. Sci. 12, 5294 (2011).
29. Mnif S., Sayadi S., Chamkha M.: Int. Biodeterior. Biodegradation 86, 258 (2014).

30. Filippidou S., Jaussi M., Junier T., Wunderlin T., Jeanneret N., Regensburg S., Li P.-E., Lo C.-C., Johnson S., McMurry K.: Genome announcements 3, e00981 (2015).
31. Fortina M. G., Mora D., Schumann P., Parini C., Manachini P. L., Stackebrandt E.: Int. J. Syst. Evol. Microbiol. 51, 2063 (2001).
32. Stackebrandt E., Goodfellow M. (Eds.): *Nucleic acid techniques in bacterial systematics*. Wiley, New York, 1991
33. Juretschko S., Timmermann G., Schmid M., Schleifer K. H., Pommerening-Roser A., Koops H. P., Wagner M.: Appl. Environ. Microbiol. 64, 3042 (1998).
34. Edgar R. C.: Nat. Methods 10, 996 (2013).
35. Vestal J. R., Perry J. J.: J. Bacteriol. 99, 216 (1969).
36. Clark D. D., Ensign S. A.: J. Bacteriol. 181, 2752 (1999).
37. Paca J., Halecky M., Misiaczek O., Kozliak E. I., Jones K.: J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng. 47, 1036 (2012).
38. Obojska A., Ternan N. G., Lejczak B., Kafarski P., McMullan G.: Appl. Environ. Microbiol. 68, 2081 (2002).
39. Halecky M., Rousova J., Paca J., Kozliak E., Seames W., Jones K.: J. Air Waste Manage. Assoc. 65, 133 (2015).
40. Bustard M. T., Whiting S., Cowan D. A., Wright P. C.: Extremophiles 6, 319 (2002).
41. Meintanis C., Chalkou K. I., Kormas K. A., Karagouni A. D.: Biodegradation 17, 3 (2006).
42. Konishi J., Ishii Y., Onaka T., Okumura K., Suzuki M.: Appl. Environ. Microbiol. 63, 3164 (1997).
43. Mohseni M., Allen D. G.: Chem. Eng. Sci. 55, 1545 (2000).

Metoda biologické úpravy horkého odpadního vzduchu – optimalizace inokulace a provozu probublávaného reaktoru

Tereza HNÁTKOVÁ^a, Michal ŠERESĚ^{a, b}, Jan CHALUPA^b, Martin HALECKÝ^b, Jiří BARTA^c

^a DEKONTA, a.s., Dřetovice 109, 273 42, Stehelčevy, Česká republika,
e-mail: hnatkova@dekonta.cz

^b Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav Biotechnologie, Praha, Česká republika

^c Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Ústav Biologie ekosystémů, Česká republika

Souhrn

V rámci projektu bylo testováno použití dvou dříve izolovaných a popsáných termofilních bakterií *Geobacillus caldxylosilyticus* BGSC W98A1 a *Aeribacillus pallidus* v probublávaném kolonovém reaktoru určeném pro biofiltraci odpadního horkého vzduchu. Optimalizace složení inokula byla provedena za použití metody cílené adaptace založené na přidání znečišťujících látek jakožto primárního zdroje uhlíku a energie do kultivačního média v závislosti na konečné aplikaci. V simulačních testech byly jakožto kontaminanty použity následující látky ve směsi: aceton, ethylacetát, kyselina propionová, α -pinen, triethylamin (TEA) a dimethylsulfid (DMS), teplota vzduchu pro testy byla nastavena na 50 °C. Jedná se o směs látek vyskytujících se jakožto kontaminanty v odpadních plynech, senzory aktivních, s různými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, strukturou, biologickou rozložitelností a požadavky na jejich specifické degradéry. Testovaná směs tedy představuje svým složením reprezentativní směs, která se běžně vyskytuje v reálných odpadních plynech. V závěru prováděných testů byly provedeny analýzy taxonomické distribuce bakterií. Výsledky potvrdily velké rozdíly v odstraňování jednotlivých znečišťujících látek a schopnost obou testovaných kmenů aplikovaných v inokulu přežít v testovaných podmínkách v reaktoru.

Klíčová slova: optimalizace inokula, termofilní biofiltrace, probublávaný kolonový reaktor, smíšené znečištění, *Geobacillus caldxylosilyticus*, *Aeribacillus pallidus*

Zpracování kapalné frakce fermentačního zbytku biologickou nitrifikací a tepelným zahuštěním

Pavel MÍCHAL, Pavel ŠVEHLA, Lukáš PACEK, Pavel TLUSTOŠ

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin, Česká zemědělská univerzita v Praze, Kamýcká 129, 165 00 Praha 6 – Suchbátka, Czech Republic
e-mail: michalp@af.czu.cz; svehla@af.czu.cz

Souhrn

Tento příspěvek je zaměřen na dvoustupňovou úpravu kapalné frakce fermentačního zbytku (tzv. fugátu) umožňující řešit problémy spojené s velkou produkcí fermentačního zbytku v rámci provozu zemědělských bioplynových stanic, které byly v posledních letech v ČR vybudovány. Tato úprava spočívá v biologické nitrifikaci dusíku obsaženého ve fugátu a následném tepelném zahuštění nitrifikovaného fugátu. Nitrifikace umožní oxidaci významné části amoniakálního dusíku na dusičnany a zároveň vede k poklesu pH fugátu, čímž mohou být minimalizovány ztráty dusíku těkáním amoniaku v průběhu skladování fugátu i jeho aplikace na zemědělskou půdu. Zahuštění využívající přebytečné teplo produkované kogeneračními jednotkami pak vede k radikálnímu snížení objemu fugátu a k produkci destilátu. Zahuštěný fugát s vysokým obsahem dusičnanů může být využit jako cenné hnojivo, přičemž náklady na jeho dopravu jsou podstatně nižší než v případě surového fugátu, sníží se i riziko zhutňování půdy častými pojezdy zemědělské techniky aplikující fugát. Nabízí se i využití destilátu jako procesní vody například pro optimalizaci sušiny substrátu vstupujícího do anaerobního reaktoru bioplynové stanice. V rámci příspěvku jsou prezentovány prvotní výsledky výzkumu v této oblasti. Ty naznačují, že nitrifikační proces může být úspěšně iniciován a může kontinuálně probíhat i v agresivním prostředí fugátu, přičemž nitrifikace vede ke snížení pH fugátu až o několik jednotek. Hlavním faktorem ovlivňujícím vlastnosti produktů odpařovacího procesu je hodnota pH zahušťovaného fugátu.

Klíčová slova: Fermentační zbytek, fugát, živiny, nitrifikace, tepelné zahušťování

Úvod

Fermentační zbytek (často označovaný též jako digestát) produkovaný v rámci provozu bioplynových stanic je v řadě případů separován na dvě složky: na pevnou frakci (tzv. separát) a na kapalnou frakci (tzv. fugát). Separát může být následně dosoušen a využit pro řadu účelů (stelivo, pěstební substrát či jeho složka, surovina pro výrobu kompostu či vermikompostu apod.)^{1,2}. Fugát, charakteristický nízkou sušinou do 5 %, představuje v tomto případě v podstatě odpadní proud, přičemž nakládání s ním je spojeno s řadou problémů³. Současnou běžnou praxí nakládání s fugátem je jeho relativně dlouhodobé skladování v uskladňovacích nádržích a jeho následná aplikace na zemědělskou půdu. Fugát obsahuje relativně velké množství živin, zejména amoniakálního dusíku (N-amon). Poměrně vysoký je ve fugátu i obsah draslíku, hořčíku a vápníku či fosforu³⁻⁵. N-amon se vyskytuje ve dvou disociačních formách, kterými jsou amonný kationt (NH_4^+) a nedisociovaný amoniak (NH_3 , free ammonia - FA). Poměr těchto forem je dán fyzikálně-chemickými podmínkami, přičemž zásadní význam má v tomto ohledu zejména hodnota pH a teplota. Zastoupení těkavého NH_3 se zvyšuje s rostoucí hodnotou pH a s rostoucí teplotou^{6,7}. Fugát je charakteristický mírně zásaditou hodnotou pH (cca 7,5 – 8,5). Za těchto podmínek je již zastoupení nedisociovaného NH_3 poměrně vysoké, v závislosti na teplotě činí cca 4 – 20 %⁶.

Těkavý NH_3 při skladování fugátu i přímo během jeho aplikace na půdu uniká do ovzduší, což je nežádoucí jak z environmentálního⁸, tak z ekonomického hlediska (ztráta dusíku). Podíl ztrát může činit až 30 % z celkového množství dusíku původně obsaženého ve fugátu⁹. Živiny jsou přes relativně vysoké koncentrace N-amon, fosforečnanů a dalších látek ve fugátu rozptýleny v poměrně velkém množství balastní vody. To navyšuje náklady na skladování, přepravu a následnou aplikaci tohoto materiálu na půdu. Vysoká frekvence pojezdů zemědělské techniky aplikující velké objemy fugátu je navíc spojena

i se zvýšeným rizikem ztuhnutí půdy. Problémy s uplatněním digestátu nebo jeho kapalné složky (fugátu) jsou slabým článkem provozu současných BPS. Přitom vyvinutí vhodné technologie pro zpracování fugátu může vést k plošnému využití separace digestátu a celkově i k racionalizaci využití látek v něm obsažených.

Optimalizovat využití živin obsažených ve fugátu je možno různými přístupy, které jsou zpravidla založeny na zakoncentrování živin či jejich získání v relativně čisté podobě¹⁰. Známé jsou fyzikálně-chemické metody vedoucí k získání amonného dusíku, popřípadě k současnému získávání amonného dusíku a fosforu – například stripování amoniaku, či srážení struvitu¹¹. Čistě biologickou metodou je převedení živin obsažených ve fugátu do biomasy řas či vyšších rostlin¹². Zmíněné způsoby zpracování fugátu jsou však více či méně selektivní, tedy s jejich pomocí jsme schopni získávat pouze jednu (např. stripování amoniaku), dvě (dusík a fosfor při srážení struvitu) nebo několik (inkorporace do biomasy řas) živin. Ostatní cenné látky obsažené v surovém fugátu není možno zpravidla využít. Navíc jsou všechny výše uvedené postupy spojeny s produkcí odpadního materiálu, tedy vody zbavené vybraných živin. Čištění takové odpadní vody je přitom velice komplikované, neboť fugát obsahuje pestrou škálu nejrůznějších chemických látek. Zásadním problémem z hlediska biologického čištění takového proudu odpadní vody je vysoký obsah těžko biologicky rozložitelných organických látek charakteristický pro materiál, který již prošel anaerobním biologickým rozkladem v biologickém reaktoru bioplynové stanice.

Cestu umožňující zachovat při zpracování fugátu v koncentrovaném proudu v podstatě všechny živiny a současně se vyvarovat produkce odpadní vody může představovat tepelné zahušťování fugátu vedoucí k odpaření významné části balastní vody¹³, popřípadě aplikace membránových procesů (zpravidla ultrafiltrace a reverzní osmóza, resp. jejich kombinace)^{3,11,14}. Membránové procesy představují poměrně složité a nákladné systémy. Tento příspěvek se zaměřuje zejména na variantu zpracování fugátu jeho tepelným zahušťováním. To je velice energeticky náročné¹⁵, nicméně pokud zohledníme skutečnost, že většina zemědělských BPS provozovaných na území ČR nedokáže využívat veškeré teplo produkované kogeneračními jednotkami, naskytá se možnost jeho využití právě pro tepelné zahušťování fugátu vedoucí k zakoncentrování veškerých živin do jednoho produktu omezeného objemu. Destilát získaný v průběhu procesu (kondenzované páry balastní vody) by navíc bylo možno v areálu bioplynové stanice využít jako procesní vodu, zejména pro úpravu obsahu vody v substrátu vstupujícím do anaerobního reaktoru. Abychom při tepelném zahušťování zamezili únikům amoniaku do destilátu, resp. do ovzduší, je však nutné nejprve upravit hodnotu pH fugátu do mírně kyselé oblasti ($\leq 6,0$). Nejjednodušší metodou, jak tohoto cíle dosáhnout, je dávkování minerální kyseliny¹³. Nevýhodou tohoto přístupu je však vysoká spotřeba chemikálií a z ní plynoucí provozní náklady. Problémem může být i okyselování půdy po aplikaci takto upraveného fugátu.

Nabízí se však možnost docílit úpravy pH fugátu před jeho tepelným zahuštěním bez dávkování chemických činidel. Tato možnost spočívá v nitrifikaci N-amon obsaženého ve fugátu. Nitrifikace představuje biochemickou oxidaci N-amon na dusičnany a je součástí přirozeného koloběhu dusíku ve vodním prostředí. Tato biochemická transformace probíhá ve dvou krocích a podílejí se na ní dvě nezávislé skupiny nitrifikačních bakterií. N-amon je nejprve oxidován na dusitanový dusík (N-NO_2^-) činností nitrifikačních organismů (ammonium oxidizing bacteria - AOB) rodů *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* a dalších. Následně je N-NO_2^- převáděn na dusičnanový dusík (N-NO_3^-) v rámci činnosti nitrifikačních organismů (nitrite oxidizing bacteria - NOB) rodů *Nitrobacter*, *Nitrospira* a dalších. Oxidované formy dusíku (N-NO_2^- a N-NO_3^-) přitom nejsou těkavé a z tohoto hlediska je možno je považovat za „stabilní“ formu dusíku. Nitrifikace je v kombinaci s denitrifikací i základním principem odstraňování sloučenin dusíku z odpadních vod. Při nitrifikaci, přesněji v průběhu její první fáze - nitriface, jsou uvolňovány ionty H^+ . V případě vodního prostředí s velmi vysokou koncentrací N-amon a nedostatečnou kyselinovou neutralizační kapacitou (což je i případ fugátu) proto dochází při nitrifikaci k poklesu hodnoty pH⁶. Díky tomu je zároveň s produkcí oxidovaného form dusíku po nitrifikaci radikálně sníženo riziko ztrát dusíku těkáním amoniaku, neboť i v případě, že významná část N-amon není při nitrifikaci převedena na oxidované formy, zastoupení těkavého NH_3 je minimální.

Se zpracováním fugátu s využitím nitrifikace nejsou v ČR dosud žádné zkušenosti. Na druhou stranu je však za účelem optimalizace tohoto procesu možno využít výsledky získané při dlouhodobých experimentech zaměřených na zpracování kalové vody či jiných odpadních vod charakteristických

vysokou koncentrací sloučenin dusíku¹⁶⁻¹⁸. Překážkou pro úspěšnou iniciaci a dlouhodobé udržení nitrifikačního procesu v prostředí fugátu může být vysoká koncentrace N-amon. Ten je sice substrátem pro AOB, ale zároveň na tyto organismy (zejména ve formě FA) od určité koncentrace působí inhibičně. Ještě citlivější jsou v tomto směru NOB. Navíc, přechodná akumulace N-NO₂⁻, ke které dochází v případě činnosti AOB a současně inhibici aktivity NOB, může nitrifikační organismy sekundárně inhibovat ještě silněji z důvodu zvýšeného výskytu volné kyseliny dusité (HNO₂, free nitrous acid – FNA)^{6,17}.

Cílem tohoto příspěvku je ověřit možnost iniciace a dlouhodobého udržení nitrifikačního procesu v agresivním prostředí fugátu a posoudit vliv různých faktorů na průběh tohoto procesu. Zároveň si klade za cíl navrhnout optimální podmínky pro tepelné zahušťování surového fugátu tak, aby bylo možno zvolit vhodnou strategii pro dvoustupňovou úpravu fugátu v soustavě nitrifikace – tepelné zahuštění, která bude realizována v dalších fázích výzkumu.

Experimentální část

Test zaměřený na simulaci nitrifikace v prostředí fugátu probíhal v laboratorním modelu biologického reaktoru zkonstruovaného z plexiskla, jehož pracovní objem činil 1,5 l. Za reaktorem byla zařazena dosazovací nádrž o objemu 0,25 l. K inokulaci systému nitrifikující biomasou byl využit vratný aktivovaný kal odebraný z biologického stupně čištění na městské čistírně odpadních vod. V okamžiku zahájení provozu byl celý objem reaktoru naplněn aktivovaným kalem o koncentraci (NL) cca 10 g/l, teprve poté bylo zahájeno kontinuální dávkování fugátu. Průběh zpracování reaktoru v daných podmínkách (prakticky nulová koncentrace N-amon v reaktoru při zahájení provozu reaktoru) byl analogický s dříve provedeným experimentem s kalovou vodou vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu¹⁹. Reaktor byl provozován jako aktivační systém v režimu směšovací aktivace způsobem analogickým s postupy aplikovanými při biologickém čištění odpadních vod²⁰. Provzdušňování aktivační směsi bylo zajištěno vzduchovacím motorkem používaným v akvaristice. Přecherpávání tekutin v rámci modelu bylo realizováno pomocí peristaltických čerpadel. Fugát použitý jako vstup do reaktoru byl odebrán z bioplynové stanice zpracovávající zejména prasečí kejdu, travní hmotu a masokostní moučku. Koncentrace N-amon v použitém fugátu se pohybovala mezi 2,4 a 2,9 g/l, přičemž představovala dominantní chemickou formu dusíku v tomto fugátu. Hodnota pH dosahovala v průměru 8,2. Fugát byl charakteristický velice vysokým obsahem organických látek, přičemž hodnota CHSK odstředěného vzorku činila průměrně 8,3 g/l. Homogenizovaný vzorek vykazoval dokonce hodnoty CHSK okolo 20 g/l. Zatížení reaktoru se v průběhu provozu reaktoru pohybovalo mezi 0,17 a 0,70 kg/(m³·d). Tomu odpovídala hydraulická doba zdržení fugátu v reaktoru v rozsahu 4 – 15 dnů. V rámci těchto prvotních experimentů byl reaktor provozován po dobu 54 dnů. Hodnota pH nebyla regulována, což limitovalo celkovou účinnost převedení N-amon na oxidované formy ve shodě s průběhem nitrifikačního procesu v kalové vodě vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu¹⁶.

V průběhu celého experimentu bylo jednou týdně prováděno spektrofotometrické měření koncentrace N-amon ve vstupním fugátu a koncentrací jednotlivých forem dusíku (N-amon, N-NO₂⁻ a N-NO₃⁻) na odtoku z reaktoru. Ve stejném intervalu byla sledována i hodnota CHSK fugátu na vstupu a výstupu. Kontinuálně pak byla pomocí měřicího systému Magic XBC (GRYF HB, spol. s r.o.) měřena teplota a hodnota pH v reaktoru. Pravidelně byla také sledována koncentrace kyslíku v reaktoru, která byla ve snaze zabránit limitaci výkonnosti reaktoru a hromadění dusitanů v odtoku¹⁸ udržována na hodnotách převyšujících 2,5 mg/l.

Za účelem posouzení efektivity nitrifikačního procesu byl použit parametr „účinnost převedení N-amon na oxidované formy“ (E (ox)), jehož hodnota byla vypočtena dle následující rovnice 1:

$$E (ox) = \frac{c(N-NO_2^-) + c(N-NO_3^-)}{c(N-NO_2^-) + c(N-NO_3^-) + c(N-amon)} \cdot 100 \% \quad (1),$$

ve které $c(\text{N-NO}_2^-)$, $c(\text{N-NO}_3^-)$ a $c(\text{N-amon})$ představují koncentraci jednotlivých forem dusíku na odtoku z reaktoru.

Koncentrace volného amoniaku -FA (C_{FA}) a volné kyseliny dusité - FNA (C_{FNA}) v mg/l byly vypočteny dle následujících rovnic (rovnice 2 a 3)⁶:

$$C_{\text{FA}} = \frac{17}{14} \cdot \frac{c(\text{N-amon}) \cdot 10^{\text{pH}}}{\exp\left(\frac{6334}{273+T}\right) + 10^{\text{pH}}} \quad (2)$$

$$C_{\text{FNA}} = \frac{46}{14} \cdot \frac{c(\text{N-NO}_2^-)}{\exp\left(\frac{-2300}{273+T}\right) \cdot 10^{\text{pH}}} \quad (3),$$

kde $c(\text{N-amon})$ a $c(\text{N-NO}_2^-)$ představuje aktuální celkovou koncentraci N-amon a N-NO_2^- v mg/l, T je teplota ve °C a pH aktuální hodnota pH v systému.

K pokusům zaměřeným na tepelné zahušťování fugátu byla využita laboratorní odparka BÜCHI Rotavapor R-215 s vakuovou pumpou V-700 a regulátorem podtlaku V-850. Prvotní pokusy zaměřené na odpařování balastní vody z fugátu probíhaly za sníženého tlaku (300 mBar) s využitím vodní lázně temperované na teplotu 95 °C. Při tepelném zahušťování byl produkován zahuštěný fugát a destilát vznikající kondenzací vodní páry v chladiči, který je součástí použité odparky. Zpracovávány byly vzorky fugátu o objemu 200 ml. Před zahájením vlastní odpařování byly vzorky přidavkem kyseliny sírové o molární koncentraci 0,1 mol/l okyseleny ze slabě alkalické hodnoty typické pro fugát na hodnoty 6,0; 5,0; resp. 4,0. Následně byly vzorky tepelně zahuštěny na 50 % původního objemu. Z původního objemu fugátu 200 ml bylo tedy 100 ml převedeno do destilátu. Ve vzorcích surového fugátu, zahuštěného fugátu i destilátu byla sledována hodnota pH, koncentrace amoniakálního dusíku a měrná elektrická vodivost (konduktivita).

Testy byly realizovány s fugátem produkovaným v rámci tří BPS provozovaných na území ČR (BPS 1, BPS 2 a BPS 3). BPS 1 a BPS 2 zpracovávají převážně cíleně pěstovanou biomasu a exkrementy hospodářských zvířat, BPS 3 využívá jako substrát pro výrobu bioplynu zejména separované bioodpady a biologicky rozložitelné odpady z kuchyní a stravoven (gastroodpad).

V rámci experimentu byl kvantifikován podíl amoniakálního dusíku zůstávajícího v zahuštěném fugátu a jeho podíl přecházející do destilátu. Určovány byly také ztráty dusíku během odpařovacího procesu. Tepelné zahušťování jednotlivých vzorků bylo realizováno ve třech opakováních, přičemž níže uvedené výsledky jsou aritmetickými průměry z těchto tří pokusů.

Veškeré chemické rozborů byly prováděny ve shodě s postupy uvedenými v práci²¹. N-amon byl stanovován spektrofotometricky indofenolovou metodou, N-NO_3^- a N-NO_2^- byly kvantifikovány spektrofotometricky s 2,6 dimethylfenolem, respektive s amidem kyseliny sulfanylové a NED dihydrochloridem, hodnota CHSK byla stanovována dichromanovou metodou (spektrofotometrickou semimikrometodou).

Výsledky a diskuse

LABORATORNÍ TEST HODNOTÍCÍ NITRIFIKACI FUGÁTU

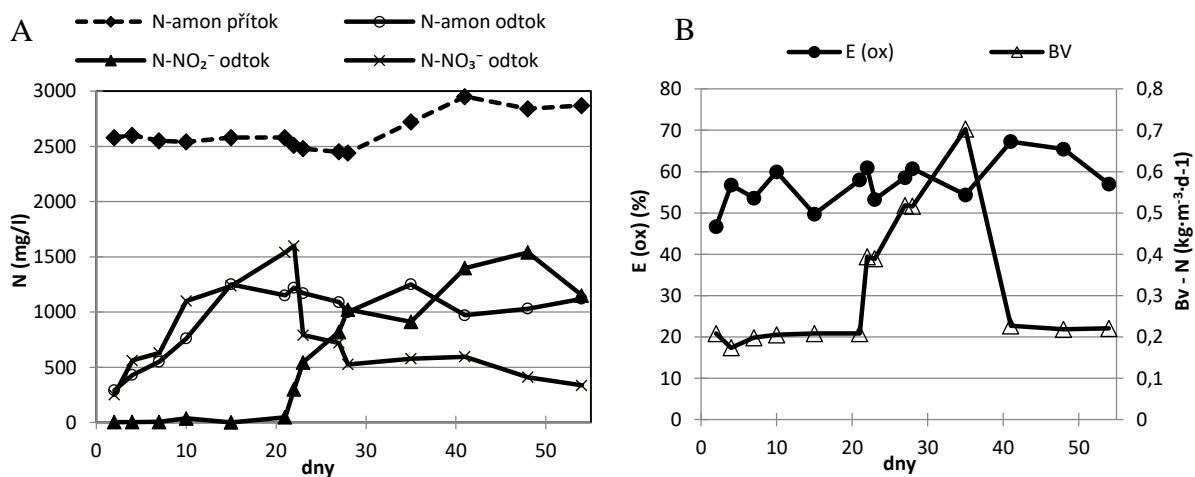
Změny koncentrace sloučenin dusíku v odtoku z nitrifikačního reaktoru

Přes extrémně vysokou koncentraci N-amon a organických látek ve zpracovávaném fugátu se podařilo od počátku experimentu iniciovat nitrifikační proces s dusičnanem jako konečným produktem. To svědčí o vysoké aktivitě nitritačních (AOB) i nitračních (NOB) bakterií. Již dva dny po zahájení experimentu byla v odtoku z reaktoru zaznamenána koncentrace N-NO_3^- 250 mg/l, přičemž do 21. dne rovnoměrně stoupala až na 1540 mg/l (obrázek 1A). Současně docházelo k nárůstu koncentrace N-amon v odtoku. Z vývoje koncentrací jednotlivých forem dusíku v odtoku je zřejmé, že přibližně polovina N-amon byla v této fázi převedena na N-NO_3^- a druhá polovina zůstávala v odtoku. Produkce N-NO_2^- byla do 21. dne provozu reaktoru velice nízká. Od 21. dne experimentu byl (patrně v souvislosti se

zvýšením zatížení reaktoru – obrázek 1B a poklesem pH v reaktoru – obrázek 2A) zaznamenán pozvolný nárůst koncentrace N-NO_2^- , který byl doprovázen poklesem koncentrace N-NO_3^- . Zatímco 21. den byla naměřena koncentrace N-NO_2^- 47 mg/l, 28. den již činila 1022 mg/l. Koncentrace N-amon v odtoku se od 15. dne ustálila na hodnotách mezi 950 a 1250 mg/l.

Postupný nárůst koncentrace celkového dusíku (sumy N-amon, N-NO_3^- a N-NO_2^-) v odtoku z reaktoru v prvních cca 15ti dnech byl zapříčiněn postupným přísunem fugátu bohatého na N-amon do prostředí reaktoru, který byl původně naplněn aktivovaným kalem s koncentrací dusíku nepřevyšující 20 mg/l. V dalším průběhu experimentu byla v některých případech naopak zaznamenána situace, ve které součet koncentrací jednotlivých forem dusíku v odtoku převyšoval koncentraci N-amon v přítoku. K tomu došlo zejména okolo 20. dne provozu reaktoru. Hlavním důvodem tohoto jevu byl patrně provoz reaktoru při relativně nízkém zatížení, kdy při malém průtoku docházelo k zahušťování fugátu odparem vody z reaktoru. Tuto domněnku potvrzuje i skutečnost, že po následném zvýšení zatížení reaktoru (a tím i průtoku fugátu reaktorem) již nebyl tento jev tak významný (obrázek 1). K odparu sice pochopitelně docházelo v průběhu celého experimentu, nicméně při vyšším průtoku reaktorem neměl takový vliv na koncentrace sledovaných látek, neboť objem odpařené vody byl ve vztahu k průtoku zanedbatelný. Určitý vliv na bilanci dusíku v systému mohla mít i případná mineralizace organického dusíku v nitrifikačním reaktoru. Ta by mohla být významná zejména ve fugátu z anaerobních reaktorů bioplynových stanic, ve kterých nedochází k dostatečně účinnému rozkladu organické hmoty. V každém případě je záměrem autorů tohoto příspěvku se v rámci navazujících experimentů podrobněji věnovat biochemickým přeměnám sloučenin dusíku, které by v reaktoru mohly probíhat souběžně s nitrifikací.

Zjištění, že při vhodné volbě strategie zpracování nitrifikačního procesu je možno nitrifikaci okamžitě iniciovat přes extrémní chemické složení zpracovávané vody je ve shodě se závěry plynoucími z experimentů provedených s kalovou vodou vznikající při odvodňování anaerobně stabilizovaného kalu na velkých městských čistírnách odpadních vod¹⁹. Výsledky prezentované v rámci tohoto příspěvku tedy potvrzují předpoklad, že v mnoha ohledech bude nitrifikace v prostředí fugátu probíhat podobně jako v případě biologického čištění kalové vody, přestože fugát obsahuje N-amon ve výrazně vyšší koncentraci než kalová voda a několikanásobně vyšší ve fugátu je i hodnota CHSK kvantifikující obsah organických látek.

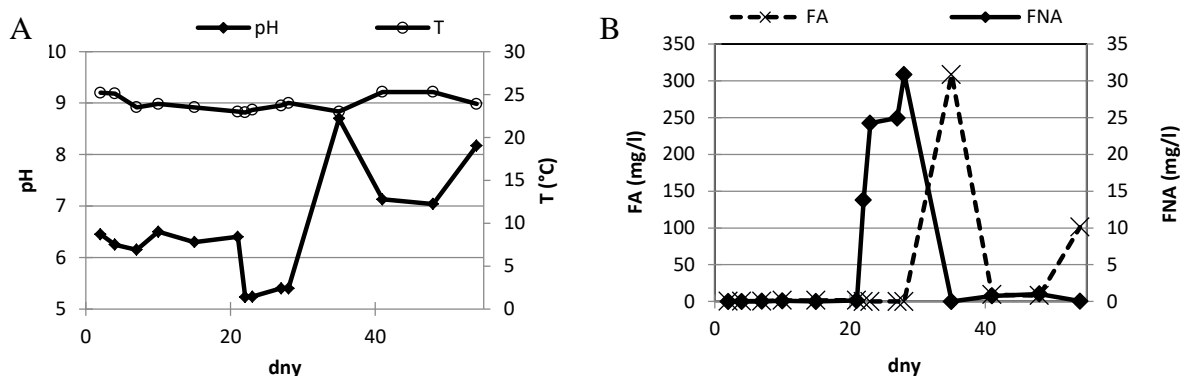


Obrázek 1: Nitrifikace fugátu – koncentrace N-amon ve vstupním fugátu a koncentrace N-amon, N-NO_2^- a N-NO_3^- v odtoku z reaktoru (A); objemové zatížení dusíkem - BV a účinnost převedení N-amon na oxidované formy – E (ox) (B)

Hodnota pH a její vliv na inhibici nitrifikace

Do 21. dne pokusu se hodnota pH v reaktoru pohybovala mezi 6,1 a 6,5 (obrázek 2A). Následně ale došlo k poklesu pH až na 5,2. To mělo i při relativně nízké koncentraci N-NO_2^- (47 mg/l měřeno 21. den) za následek poměrně významný nárůst koncentrace volné kyseliny dusité (FNA), viz obrázek 2B. Již 22. den byla zaznamenána koncentrace FNA dosahující 13,8 mg/l. Přitom již rozmezí koncentrace FNA

0.2 – 2.8 mg/l bývá z hlediska aktivity NOB označováno jako inhibiční⁶. Některé novější studie naznačují, že FNA může inhibovat činnost NOB dokonce při koncentraci 0,037 mg/l²². Z tohoto důvodu byla patrně od 21. dne aktivita NOB významně omezena, což se projevilo strmým nárůstem koncentrace N-NO₂⁻ (obrázek 1A) a současně logicky i dalším vzrůstem koncentrace FNA (obrázek 2B). Ta vzrostla na extrémní hodnoty dosahující až 30,9 mg/l. Za těchto podmínek již ve shodě s Vadivelu et al.²³ došlo i k potlačení aktivity AOB, což se v důsledku absence acidifikace prostředí při jejich činnosti⁷ projevilo strmým nárůstem pH až na 8,7 (měřeno 35. den experimentu). Tento nárůst pH na jedné straně eliminoval inhibiční působení FNA, na druhou stranu však vyvolal nárůst koncentrace volného amoniaku (FA) až na extrémní hodnoty dosahující 35. den až 308 mg/l (obrázek 2B).



Obrázek 2: Nitrifikace fugátu – hodnota pH a teplota v reaktoru (A) a jejich vliv na koncentraci FA a FNA (B)

Za těchto podmínek již nelze očekávat uspokojivou funkci NOB ani AOB^{6,23}. Přesto se v dalším průběhu experimentu činnost reaktoru obnovila, což se projevilo určitým poklesem pH již při dalším měření. I dále však přes významné snížení zatížení reaktoru (obrázek 1B) docházelo k silným fluktuacím v hodnotě pH a tedy i k přechodnému extrémnímu nárůstu koncentrace toxických forem dusíku.

Účinnost převedení N-amon na oxidované formy

Účinnost převedení N-amon na oxidované formy (E (ox)) se po celou dobu provozu reaktoru pohybovala v rozmezí 47 – 67 %. Omezení účinnosti procesu v podmínkách bez regulace pH je dáno nedostatečnou kyselinovou neutralizační kapacitou zpracovávaného fugátu (respektive příliš nízkým poměrem mezi kyselinovou neutralizační kapacitou a koncentrací N-amon), přičemž pokles pH způsobený nitrifikačním procesem následně limituje aktivitu nitrifikačních organismů⁷. Hodnoty E (ox) zjištěné v rámci tohoto experimentu jsou ve shodě s výsledky získanými při obdobných testech zaměřených na nitritaci kalové vody¹⁶.

Zatížení reaktoru se v prvních 21 dnech provozu reaktoru pohybovalo okolo 0,2 kg/(m³·d). Následně bylo postupně zvyšováno (obrázek 1B). Při hodnotě 0,70 kg/(m³·d) dosažené 35. dne došlo ke strmému nárůstu hodnoty pH (obrázek 2A) svědčícímu o snížení účinnosti nitrifikace (nedochází k tak intenzivní produkci H⁺ charakteristické pro nitrifikaci, resp. nitritaci⁷). Proto bylo zatížení reaktoru sníženo na původní hodnotu okolo 0,2 kg/(m³·d). Z provedených experimentů však nebylo možno učinit jednoznačný závěr, zda nárůst hodnoty pH způsobilo primárně přetížení reaktoru či extrémní nárůst koncentrace FNA v této fázi jeho provozu (viz výše).

Rizika plynoucí z výsledků testu zaměřeného na nitrifikace fugátu a náměty na navazující experimenty

Nízké hodnoty pH jsou příhodné pro tepelné zahušťování nitrifikovaného fugátu. Na druhou stranu je však potřeba brát na zřetel vliv aktuální hodnoty pH v nitrifikačním reaktoru na koncentraci FA a zejména FNA. Jejich inhibiční působení na nitrifikační organismy může v daných podmínkách silně ovlivňovat nejen zastoupení konečných produktů nitrifikace, ale v extrémních případech může vést i ke kolapsu

celého procesu. V rámci dosavadních experimentů bylo také zjištěno, že i prudké změny v zatížení reaktoru dusíkem mohou vyvolat nestabilitu procesu. Systém se jeví jako velice náchylný zejména k inhibici aktivity NOB. Ukázalo se, že razantní nekontrolovaný pokles pH v nitrifikačním reaktoru (v našem případě z hodnoty cca 6,4 na cca 5,2) může vést k masivní akumulaci dusitanů v odtoku z nitrifikačního reaktoru a k riziku kolapsu biologického procesu. Vzhledem k toxickému vlivu N-NO_2^- na některé rostliny²⁴ je však při využití nitrifikovaného a následně tepelně zahuštěného fugátu v zemědělství naším zájmem minimalizovat zastoupení N-NO_2^- mezi produkty nitrifikace. V každém případě bude za účelem identifikace optimálních podmínek pro nitrifikaci fugátu zapotřebí v rámci navazujícího výzkumu realizovat dlouhodobější experimenty, při kterých bude biomasa vystavena po delší dobu neměnným podmínkám. Jako perspektivní se jeví zejména varianta s možností kontinuální regulace pH v reaktoru a velice pozvolným zvyšování zatížení reaktoru dusíkem.

VLIV PH NA TEPELNÉ ZAHUŠŤOVÁNÍ SUROVÉHO FUGÁTU

V rámci prvotních experimentů zaměřených na tepelné zahušťování surového fugátu bylo potvrzeno, že hlavním faktorem ovlivňujícím distribuci N-amon v zahuštěném fugátu a v destilátu i další vlastnosti těchto dvou produktů, je hodnota pH fugátu při zahájení odpařovacího procesu. S klesající hodnotou pH vzrůstal podíl N-amon zůstávajícího v zahuštěném fugátu a klesal podíl N-amon přecházejícího do destilátu. Při hodnotě pH 6,0 činil podíl N-amon v zahuštěném fugátu u jednotlivých vzorků 63 – 80 % (viz tabulka 1), podíl N-amon v destilátu 7 – 14 %.

Zbytek (8 – 30 %) pak připadal na ztráty N-amon v plynné formě (viz tabulka 1). Lepších výsledků bylo u BPS 1 a BPS 2 v tomto směru dosaženo při hodnotách pH 5,0 a 4,0, přičemž výsledky při těchto hodnotách nevykazovaly příliš významné rozdíly. U BPS 3 naopak nebyly zaznamenány velké rozdíly u vzorků okyselených na pH 6,0 a 5,0. Výrazně lepší výsledky byly u této BPS naopak zaznamenány při pH 4,0. Úplně nejvyšší podíl N-amon v zahuštěném fugátu (90 %) byl pozorován u vzorků z BPS 2 okyselených na pH 5,0, resp. 4,0. Podíl N-amon v destilátu nepřekročil při hodnotách pH 4,0 ani 5,0 v žádném ze vzorků 7 %. U vzorků z BPS 1 a BPS 3 zahušťovaných při pH 4,0 pak nepřekročil 2 %. Nejmenší ztráty dusíku (cca 4 %) byly zaznamenány u vzorku z BPS 2 zahušťovaného při hodnotě pH 5,0. Avšak u vzorku z BPS 3 činily ztráty i při pH 4,0 celých 20 %, při hodnotách pH 5 a 6 byly u této BPS ještě výrazně vyšší (tabulka 1). V každém případě je překvapující velký rozdíl mezi ztrátami dusíku u jednotlivých BPS. Zdá se, že v tomto směru mohla hrát roli skutečnost, že při úpravě pH vzorků fugátu před tepelným zahuštěním dávkováním roztoku kyseliny došlo ke změně, resp. nárůstu, objemu vzorku, který byl v rámci těchto experimentů zanedbán. Nárůst objemu fugátu však mohl způsobit u některých vzorků významnější změnu v koncentraci dusíku ve vzorku fugátu a z ní plynoucí zkreslení výpočtu procentuálního zastoupení dusíku v zahuštěném fugátu, destilátu a dusíku připadajícího na ztráty. U vzorků s vyšší hodnotou kyselinové neutralizační kapacity (zejména BPS 3) byly dávky roztoku kyseliny logicky vyšší a to patrně vedlo k určitému zkreslení výpočtu ztrát dusíku. Dalšími faktory ovlivňujícími přesnost výpočtu bilance dusíku může být také omezená možnost ukončit destilaci přesně ve chvíli, kdy byla odpařena 1/2 původního objemu fugátu a chyba stanovení N-amon, která může dosahovat v daných podmínkách až 5 %. V každém případě bude nezbytné se v rámci navazujících experimentů na všechny faktory ovlivňující přesnost bilance dusíku při odpařovacím procesu detailněji zaměřit a eliminovat jejich vliv.

Výsledky získané v rámci tohoto experimentu jsou srovnatelné s literárními údaji. Například Chiumenti et al.¹³ také dospěli k závěru, že hodnota pH fugátu je hlavním faktorem ovlivňujícím průběh odpařovacího procesu a vlastnosti jeho produktů. Zatímco při zahušťování surového neupraveného fugátu charakteristického hodnou pH v rozmezí 7,6 – 7,9 bylo 78 % N-amon převedeno do destilátu, úprava pH na 5,0 vedla k tomu, že 97,5 % N-amon zůstalo v zahuštěném fugátu. Při hodnotě pH 3,5 tento podíl vzrostl dokonce na 99,2 %.

Tabulka 1: Bilance amoniakálního dusíku po odpaření při různých hodnotách pH vstupního fugátu

vzorek	pH (surový fugát)	pH (po úpravě)	koncentrace N-amon (mg/l)			N-amon v zahuštěném fugátu (%)	N-amon v destilátu (%)	ztráty N-amon (%)
			surový fugát	zahuštěný fugát	destilát			
BPS 1	8,2	6,0	2 500	3 680	710	74	14	12
		5,0		4 080	160	82	3	15
		4,0		4 030	67	81	1	18
BPS 2	7,7	6,0	1 900	3 030	460	80	12	8
		5,0		3 420	240	90	6	4
		4,0		3 410	190	90	5	5
BPS 3	8,0	6,0	4 750	5 970	650	63	7	30
		5,0		6 250	150	66	2	32
		4,0		7 510	70	79	1	20

Hodnota pH surového fugátu v okamžiku zahájení odpařování má pochopitelně významný vliv i na další vlastnosti zahuštěného fugátu i destilátu. V tabulce 2 jsou uvedeny hodnoty pH a konduktivity pro tyto produkty tepelného zahušťování fugátu. Konduktivita destilátu významně klesá s poklesem hodnoty pH, což jasně prokazuje pokles koncentrace elektrolytů v destilátu. V případě hodnoty pH 5,0 a 4,0, nepřesahovala konduktivita 1 mS/cm a dosahuje tedy hodnot splňujících limit pro pitnou vodu. Na druhou stranu jsou to hodnoty o 2 – 3 řády vyšší než hodnoty typické pro destilovanou vodu⁷. Výrazně vyšší hodnoty převyšující 3 mS/cm byly zaznamenány u všech vzorků zpracovaných při pH 6. Nejnižší hodnota (0,22 mS/cm) byla zaznamenána u destilátu získaného tepelným zahušťováním fugátu produkovaného na BPS 3 při hodnotě pH 4,0. Ve všech vzorcích zahuštěného fugátu byly zaznamenány velice vysoké hodnoty konduktivity pohybující se v řádu desítek mS/cm.

Tabulka 2: Hodnoty pH a konduktivity v produktech tepelného zahušťování fugátu

vzorek	pH		zahuštěný fugát		destilát	
	surový fugát	po úpravě	pH	konduktivita (mS/cm)	pH	konduktivita (mS/cm)
BPS 1	8,2	6,0	6,7	39	9,3	3,2
		5,0	5,4	41	8,6	0,7
		4,0	4,4	45	7,5	0,5
BPS 2	7,7	6,0	6,8	19	9,1	3,2
		5,0	5,8	20	8,4	0,9
		4,0	5,1	28	5,4	0,5
BPS 3	8,0	6,0	6,5	48	9,3	4,3
		5,0	5,4	53	7,5	0,9
		4,0	4,4	52	3,8	0,2

Náměty na navazující výzkum v oblasti tepelného zahušťování fugátu

V rámci výše popsaného experimentu zaměřeného na tepelné zahušťování fugátu byla z hlediska obsahu živin hlavní pozornost věnována N-amon, u kterého je vysoké riziko přestupu z kapalné do plynné fáze. U dalších základních živin (zejména fosforu a draslíku) lze vzhledem k jejich fyzikálně-chemickým vlastnostem předpokládat, že po tepelném zahuštění v podstatě beze zbytku zůstanou v kapalné frakci, resp. v zahuštěném fugátu. Za předpokladu aplikace optimálních podmínek

odpařovacího procesu a zachování cca 80 – 90 % N-amon v tepelně zahuštěném fugátu (viz tabulka 1), je tedy možno očekávat, že zpracování fugátu tepelným zahuštěním nepovede k zásadním změnám v poměru N, P a K v tepelně zahuštěném fugátu ve vztahu k surovému fugátu před jeho úpravou. V každém případě autoři příspěvku počítají s ověřením těchto předpokladů v rámci navazujícího výzkumu.

Zatím byly samostatně simulovány nitrifikace a tepelné zahušťování surového fugátu, přičemž v dalších fázích řešení projektu se počítá s integrací obou procesů, tedy se zpracováním fugátu v soustavě nitrifikace/tepelné zahuštění. Tepelně zahušťován již nebude surový fugát, nýbrž fugát, který byl nejprve podroben biologické předúpravě nitrifikací. To v rámci dosud provedených experimentů nebylo možné, neboť nebylo k dispozici dostatečné množství nitrifikovaného fugátu, jehož vlastnosti navíc nebyly stabilní. V rámci navazujících experimentů se bude potřeba zaměřit na detailnější identifikaci faktorů způsobujících ztrátu dusíku při odpařování. Budou vyvíjeny snahy navrhnout podmínky umožňující docílit ještě nižší intenzity přechodu amoniakálního dusíku do destilátu.

Pozornost bude nutno v rámci navazujících experimentů věnovat také riziku zvýšeného obsahu těžkých kovů a dalších rizikových látek v zahuštěném fugátu. Tepelné zahuštění logicky povede nejen ke zvýšení obsahu živin, ale zároveň i k zakoncentrování těchto látek. Existuje tedy nebezpečí, že i v případě splnění limitů obsahu rizikových látek v surovém, resp. nitrifikovaném, fugátu dle aktuálních legislativních předpisů²⁵, těmto předpisům nevyhoví konečný produkt dvoustupňové úpravy fugátu, tedy tepelně zahuštěný nitrifikovaný fugát. V každém případě se jeví jako nezbytné u každého konkrétního vzorku před aplikací upraveného fugátu na zemědělskou půdu provádět testy ekotoxicity²⁶.

Z hlediska praktické aplikace tepelného zahušťování fugátu může poměrně zásadní problém představovat velká energetická náročnost tohoto procesu. Z dosud realizovaných zahraničních aplikací pro tepelné zahušťování surového fugátu je zřejmé, že k odpaření 1 kg vody je potřeba přibližně 1 kWh tepla. Dle dostupných zdrojů je proto k realizaci takového systému potřeba cca 75 % zbytkového odpadního tepla produkovaného v rámci provozu BPS²⁷. Tento údaj ale nelze považovat za univerzálně platný, bude se měnit v závislosti na místních podmínkách. V každém případě, pro BPS, které nenacházejí jiné uplatnění pro zbytkové teplo, se jeví jako reálné uvažovat o jeho využití pro tepelné zahuštění surového, resp. nitrifikovaného fugátu.

Závěry

Zpracování fugátu v soustavě nitrifikace/tepelné zahuštění představuje perspektivní variantu pro úpravu fugátu produkovaného v rámci provozu bioplynových stanic, která může vést k efektivnějšímu využití tohoto materiálu. Byla potvrzena možnost iniciovat a provozovat nitrifikaci v agresivním prostředí fugátu. V nitrifikovaném fugátu je výrazně snížena hodnotou pH, rozdíl v pH surového a nitrifikovaného fugátu může činit i několik jednotek. To je příznivé z hlediska potenciálního tepelného zahušťování nitrifikovaného fugátu. Na druhou stranu bylo zjištěno, že za určitých okolností hrozí nekontrolovatelné výkyvy hodnoty pH v nitrifikačním reaktoru, které mohou vyvolat masivní akumulaci dusitanů v odtoku či dokonce zastavit nitrifikační proces. Pro další fázi výzkumu bude tedy zapotřebí regulovat pH v reaktoru. Průběh tepelného zahušťování fugátu ovlivňuje zejména hodnota pH zahušťovaného fugátu. V rámci navazujících experimentů bude již tepelně zahušťován nitrifikovaný fugát, přičemž technologické uspořádání odpařovacího procesu bude zapotřebí optimalizovat z hlediska minimalizace obsahu N-amon v destilátu a z pohledu minimalizace ztrát dusíku.

Poděkování

Příspěvek byl vypracován v rámci řešení projektu podporovaného MZe ČR v rámci NAZV, registrační číslo projektu QK1710176. Autoři děkují poskytovateli dotace za finanční podporu výzkumu.

Literatura

1. Tlustoš P., Kaplan L., Dubský M.: Sborník z konference Racionální použití hnojiv 2014. Powerprint s.r.o., Praha. 36 (2014).
2. Drog B., Fuchs W., Al Seadi T., Madsen M., Linke B.: Nutrient recovery by biogas digestate processing, IEA Bioenergy (2015)
3. Al Seadi T., Drog B., Fuchs W., Rutz D., Janssen R.: The Biogas Handbook - Science, Production and Applications. Chapter 12 – Biogas digestate quality and utilization. Woodhead Publishing Limited (2013).
4. Botheju D., Svalheim Ø., Bakke R.: The open waste management journal. 3, 1 (2010).
5. Kolář L., Kužel S., Peterka J., Borová-Batt J.: Plant Soil and Environ. 54, 321 (2008).
6. Anthonisen A.C., Loehr R.C., Prakasam T.B.S., Srinath E.G.: J. Water Poll. Contr. Fed 48, 835 – 852 (1976).
7. Pitter P.: Hydrochemie. Vydavatelství VŠCHT, Praha (1999).
8. Renard J.J., Calidonna S.E., Henley M.V.: J. Hazard. Mater. 108, 29 (2004).
9. Hlušek J.: Statková hnojiva. www.mendelu.cz. (2004)
10. Tampio E., Marttinen S., Rintala J.: J. Clean. Prod. 125, 22 (2016).
11. Došek M., Holba M., Černý M.: Sborník z konference Odpadové Fórum 2015, příspěvek č. (033). Dostupné z: <http://www.odpadoveforum.cz/TVIP2015/index.html>. (2015)
12. Prajapati S. K., Kumar P., Malik A., Vijay V. K.: Bioresource Technol. 158, 174 (2014).
13. Chiumenti A., da Borso F., Chiumenti R., Teri F., Segantin P.: Waste Manage. 33, 1339 (2013).
14. Holloway R.W., Childress A.E., Dennett K.E., Cath T.Y.: Water Res. 41, 4005 (2007).
15. Novák J., Bartlovská L., Cibulka I., Dohnal V., Chuchvalec P., Kolafa J., Malijevský A., Matouš J., Řehák K., Slaviček P., Šobr J., Voňka P.: Fyzikální chemie pro bakalářský a magisterský kurz. VŠCHT, Praha. (2008).
16. Jenicek P., Svehla P., Zabranska J., Dohanyos M.: Water Sci. Technol. 49, 73(2004).
17. Svehla P., Bartacek J., Pacek L., Hrnčirova H., Radechovsky J., Hanc A., Jenicek P.: Chem. Pap. 68, 871.(2014).
18. Pacek L., Švehla P., Bartáček J., Radechovský J., Hrnčířová H., Shejbalová S., Balík J., Jeníček P.: Desalin. Water Treat. 56, 598 (2015).
19. Pacek L., Švehla P., Hrnčířová H., Radechovský J.: Desalin. Water Treat. 57, 15958 (2016).
20. Chudoba J., Dohányos M., Wanner J.: Biologické čištění odpadních vod, SNTL Praha (1991).
21. Horáková M. a kolektiv: Analytika vody. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (2003).
22. Vadivelu V.M., Yuan Z.G., Fux C., Keller J.: Environ. Sci. Technol. 40, 4442 (2006).
23. Vadivelu V.M., Keller J., Yuan Z.G.: Biotechnol. Bioeng. 95, 830 (2006).
24. Court M.N., Stephens R.C., Wais J.S.: Nature 194, 1263 (1962).
25. Ministerstvo zemědělství České republiky (2014). Vyhláška č. 131/2014 Sb., kterou se mění vyhláška Ministerstva zemědělství č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva, ve znění pozdějších předpisů, a vyhláška č. 377/2013 Sb., o skladování a způsobu používání hnojiv [cit. 27. 11. 2017]. Dostupné z: http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/chronologicky-prehled/Legislativa-MZe_puvodni-zneni_vyhlaska-2014-131-novela-474-2000.html.
26. Jančula D., Zezulka Š., Došek M., Beklová M., Havelková B., Maršálek B.: Acta Univ. Agric. et Silv. Mendel.Brun. 65, 1183 (2017).
27. Míchal P., Švehla P., Tlustoš P. In Racionální použití hnojiv 2016. Praha: Powerprint, 2016. s. 113 – 116, ISBN: 978-80-213-2691-0

Treatment of the Liquid Phase of Digestate Using Biological Nitrification and Thermal Thickening

Pavel MICHAL, Pavel SVEHLA, Lukas PACEK, Pavel TLUSTOS

Department of Agro-Environmental Chemistry and Plant Nutrition, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, Prague – Suchbátka, 165 21, Czech Republic
e-mail: michalp@af.czu.cz, svehla@af.czu.cz

Summary

This paper deals with two-stage treatment of the liquid phase of digestate (so called fugate or liquid digestate) enabling to solve the problems connected with large production of digestate during the operation of agricultural biogas plants which were constructed intensively during last years in the Czech Republic. The treatment consists of the biological nitrification of ammonia contained in the fugate and consequent thermal thickening of all nutrients contained in fugate pre-treated by the nitrification. Nitrification ensures partial conversion of ammonia to nitrate and simultaneously induces pH decrease in the fugate. By this way, the nitrogen losses during the storage and during the application of fugate to soil which are mainly caused by the volatilization of free ammonia could be minimized. Thermal thickening utilizing excess of heat produced by cogeneration units consequently leads to radical decrease of the volume of fugate where valuable distilled liquor will be produced. Thickened fugate could be applied as fertilizer where the costs for the transport of this material will be reduced significantly in the comparison with raw fugate. Also the risk of the compacting of the soil by frequent driving of agricultural vehicles will be reduced significantly. The distilled liquor produced during the thermal thickening could be used as the process water e.g. for the optimisation of the content of dry matter in the substrate for anaerobic reactor of biogas plant. Primary results of the research in the field of combined treatment of the fugate by nitrification and subsequent thermal thickening are presented within this paper. The results indicated that the nitrification process could be successfully initiated and operated in the aggressive environment of fugate where the pH of fugate could decrease even by several units thanks to initiation of nitrification. The main factor influencing the course of thermal thickening of raw fugate was the pH value reached during the evaporation process.

Keywords: digestate; fugate; nitrogen; nitrification; thermal thickening

Acknowledgement

This paper was prepared within the project supported by Ministry of Agriculture of the Czech Republic under NAZV project no.QK1710176. The authors gratefully thank the donor for the financial support of the research.

Sledování mobility kovů v zemině během klasického a mikrovlnného ohřevu

Andrea BENDOVIÁ, Karolína KEPRTOVÁ, Jiří HENDRYCH

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

Souhrn

Cílem této práce je srovnání mobility těžkých kovů v zemině před a po termické desorpci. Ohřev materiálu probíhal v klasické a mikrovlnné peci za teplot 200 °C a 380 °C. Ke sledování mobility těžkých kovů (Cr, Cu, Pb, Zn) byla zvolena sekvenční extrakční analýza podle modifikovaného protokolu BCR. Po analýze získaných roztoků na atomovém emisním spektrometru lze říci, že během ohřevu dochází pouze k minimálním změnám v mobilitě vybraných kovů. Nejvýraznější změny jsou pozorovány u Cu, kdy při mikrovlnném ohřevu na teplotu 380 °C dochází k nárůstu mobility kovu v životním prostředí.

Klíčová slova: termická desorpce, těžké kovy, sekvenční extrakční analýza, mikrovlnný ohřev

Úvod

Termická desorpce je moderní sanační technologie, která se využívá zejména pro odstraňování perzistentních organických polutantů (POP's). Jedná se o fyzikálně chemický proces, kdy působením zvýšené teploty dochází k uvolnění navázaných kontaminantů z tuhého materiálu. Ohřev sanovaného materiálu lze provádět buď v klasické (konvenční) peci nebo v mikrovlnné peci. Mikrovlnný ohřev využívá schopnosti některých látek přeměnit energii záření v kinetickou energii molekul, čímž následně vzniká teplo. Výhodou mikrovlnného ohřevu je rychlejší dosažení požadované teploty, jelikož se celá vsádka ohřívá současně (objemový ohřev). V případě konvenčního ohřevu dochází pouze k přestupu tepla z povrchu materiálu do středu vsádky. Porovnání mikrovlnného a klasického ohřevu je uvedeno v Tabulce 1¹⁻³.

Tabulka 1: Porovnání mikrovlnného a klasického ohřevu²

	Mikrovlnný ohřev	Klasický ohřev
Přenos tepla	Pohlčení energie záření	Vedení/proudění
Ohřev	Rychlý	Pomalý
	Objemový	Povrchový
	Selektivní	Neselektivní

Během ohřevu může dojít ke změnám ve struktuře zeminy, což může mít za následek změnu mobility kovů, které se v zemině nacházejí, ať už přirozeně nebo vlivem lidské činnosti. Ke sledování mobility kovů v prostředí lze použít metodu sekvenční extrakční analýzy (SEA), která dělí jednotlivé kovy do frakcí podle typu vazby kovu na zeminu. Původní metodika navržená Tessierem⁴ rozděluje extrakci do 5 kroků, během kterých se sledované kovy dělí na následující frakce⁴⁻⁶.

I. Výměnná frakce – frakce volně adsorbovaná na půdní komplex nebo vázána relativně slabými elektrostatickými interakcemi; k vyloučení se používá neutrální prostředí (pH 7), jako činidlo se nejčastěji volí MgCl₂ nebo CH₃COONH₄.

II. Frakce vázaná na karbonáty – frakce vyluhující se v mírně kyselém prostředí (pH 5), jako extrakční činidlo lze použít 1M roztok CH₃COONa.

III. Frakce vázaná na oxidy a hydroxidy Fe/Mn– frakce uvolňující se v kyselých redukčních podmínkách, vhodné činidlo je např. 1M roztok $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ v 25% kyselině octové.

IV. Frakce vázaná na organickou hmotu a sulfidy – frakce vznikající po úplném rozkladu organické hmoty, příkladem používaného oxidačního činidla je H_2O_2 v kombinaci s HNO_3 ; za těchto podmínek dochází i k rozpouštění sulfidové frakce.

V. Residuální frakce – zbytkové množství kovů, které jsou navázány v silikátovém reziduu, k rozkladu se používá směs silných minerálních kyselin.

První dvě frakce se považují pro živé organismy za dobře dostupné na rozdíl od frakce residuální, která je pro organismy již nedostupná. Metodika BCR vychází z postupu navrženého Tessierem, ale je zde určité zjednodušení a snížení extrakčních kroků. I tato metoda má již v literatuře několik modifikací. Hlavní výhodou BCR metody je existence standardních referenčních materiálů⁷⁻⁸.

Experimentální část

K experimentu byla použita antropogenní navážka z lokality Holýšov a k monitorování mobility byly na základě vyhlášky č. 294/2005 Sb. (příloha č. 2 – limity pro ukládání na skládky – třídy vyluhovatelnosti) a obsahu kovů v zemině vybrány následující kovy: chrom, měď, olovo a zinek. Analýza vybraných prvků probíhala na atomovém emisním spektrometru Agilent 4200 MP-AES.

Ve výsledcích jsou porovnávány vzorky před a po termické desorpci, přičemž k ohřevu materiálu byla použita mikrovlnná pec MicroSYNTH MA143 a upravená konvenční pec LM 212. Teplota ohřevu byla zvolena na 200 °C a 380 °C. Po dosažení požadované teploty (cca 30 min) byla izoterma udržována po dobu 10 min. Při teplotě nad 350 °C se začíná rozkládat organická složka, která je v zemině přítomna, což může zapříčinit změny v rozložení kovů mezi jednotlivými frakcemi.

SEA probíhala pro každý vzorek zeminy ve 2 až 4 paralelních měřeních a navážka zeminy byla pro lepší reprodukovatelnost zvýšena oproti standardnímu protokolu na 4 g. Ve výsledcích je uváděna průměrná hodnota z provedených měření. Postup sekvenční extrakce je blíže popsán v tabulce 2. Mezi každým krokem extrakce následovalo odstředění na centrifuze (3000 ot/min), filtrace a proplach vzorku zeminy destilovanou vodou. Získaná frakce byla okyselená a následně analyzována. Celkové množství kovů v zemině se stanovilo mineralizací 1,5 g zeminy v 15 ml roztoku kyselin HCl a HNO_3 (lučavka královská), postup mineralizace probíhal za stejných podmínek jako 4. krok sekvenční extrakce.

Tabulka 2: Postup SEA

krok	rozpuštědlo;postup extrakce	cílová frakce
1.	40 ml 0,11M CH_3COOH ; 20 h třepačka (5,5 ot./min)	výměnná frakce a frakce navázaná na uhličitany
2.	40 ml 0,5M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, pH 2 (HNO_3); 20 h třepačka (5,5 ot./min)	frakce vázaná na oxidy a hydroxidy Fe/Mn (redukovatelná frakce)
3.	10 ml 8,8M H_2O_2 ; 1 h odstát, 1 h při 85 °C vodní lázeň, odpaření roztoku na 3 ml, opětovné zahřívání ve vodní lázni a odpaření 50 ml 1M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, pH 2 (HNO_3); 20 h třepačka (5,5 ot./min)	frakce vázaná na organickou hmotu a sulfidy(oxidovatelná frakce)
4.	40 ml $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ (3:1); 20 h odstát + 0,5 h povařit	residuální frakce bez silikátů

Výsledky a diskuse

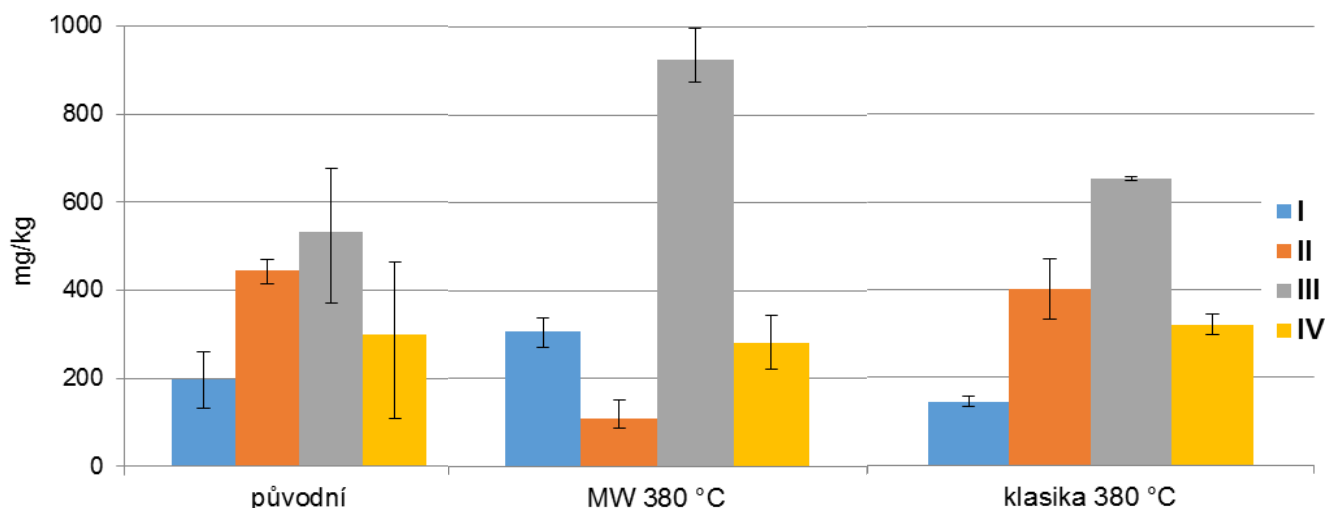
Předmětem této práce je sledování mobility vybraných těžkých kovů v zemině během termické desorpce při mikrovlnném (MW) a klasickém (K) ohřevu. V tabulce 3 je zobrazena hmotnostní bilance sledovaných kovů. Pro každý kov je uvedena hodnota v mg na kg sušiny po mineralizaci původního vzorku, kdy došlo pouze k rozkladu navážky vzorku v lučavce královské, a poté součet dílčích výsledků získaných během jednotlivých fází (I. – IV.) sekvenční extrakce (SE) za dané teploty TD a typu ohřevu (MW – mikrovlnný ohřev; K – klasický ohřev), přičemž vzorek označený jako „původní“ nebyl vystaven žádnému teplotnímu režimu TD (pouze SE). Obsah kovů stanovený mineralizací lučavkou královskou nemusí odpovídat reálné celkové koncentraci daného prvku v zemině, což může být způsobeno přítomností sledovaných kovů v málo rozpustných sloučeninách (např. Pb v živcích). Jednotlivé účinnosti extrakce se pohybují v rozmezí 72 – 116 %. Nejlepších bilancí bylo dosaženo pro Cr a Cu. Získaná účinnost extrakce je ovlivněna vyšším počtem extrakčních kroků, kdy v každém kroku dochází k určité ztrátě navážky vzorku, a také i chybou metody, kdy např. jenom chyba zvolené analytické metody (AES) činí u každého měření 5 %. Ani rozpouštědla uvedená v postupu SE nemusí vždy plně vyextrahovat kovy v dané frakci, což společně s přítomností hůře rozložitelných minerálů, mohlo způsobit nižší účinnost extrakce pro Zn a Pb.

Tabulka 3: Hmotnostní bilance a účinnost SEA

mineralizace [mg·kg ⁻¹]	Cr		Cu		Pb		Zn	
	500		1500		1300		11440	
	součet frakcí [mg·kg ⁻¹]	účinnost [%]	součet frakcí [mg·kg ⁻¹]	účinnost [%]	součet frakcí [mg·kg ⁻¹]	účinnost [%]	součet frakcí [mg·kg ⁻¹]	účinnost [%]
původní	580	116	1570	105	990	76	9340	82
200 °C MW	510	102	1540	103	950	73	10020	88
200 °C K	493	99	1450	97	960	72	9780	87
380 °C MW	530	106	1730	115	1280	98	9240	81
380 °C K	519	105	1520	101	1090	82	8080	72

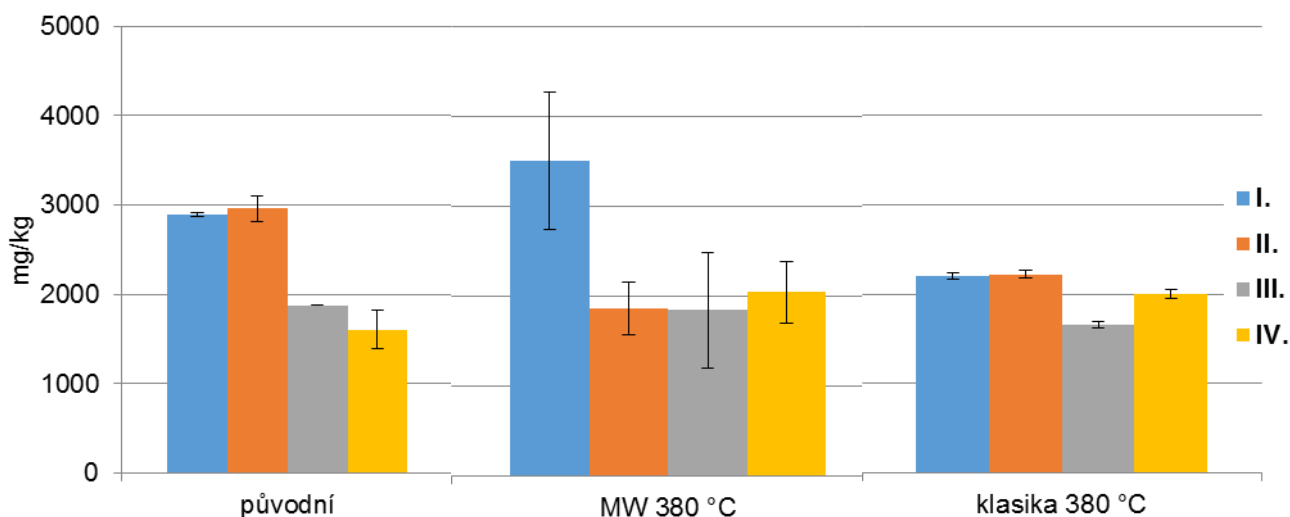
Ohřev (mikrovlnný i klasický) na teplotu 200 °C nevykazuje oproti původnímu vzorku zeminy žádné statisticky významné změny v rozložení sledovaných kovů (Cr, Cu, Pb, Zn) do jednotlivých frakcí. Změna nastává při ohřevu na teplotu 380 °C a to zejména u ohřevu pomocí mikrovln. Na obrázku 1 je uvedeno rozložení mědi do frakcí I. – IV., přičemž I. frakce je považována za nejvíce mobilní a IV. frakce se již do prostředí za běžných podmínek neuvolňuje. Ohřev na 380 °C v konvenční peci nevykazuje oproti původnímu vzorku zeminy významný rozdíl, zatímco při ohřevu v mikrovlnné peci dochází k nárůstu I. frakce na úkor II. frakce. Cu se tak stává v životním prostředí mobilnější a může docházet k jeho snadnějšímu vymývání do okolí. Zároveň dochází i k nárůstu III. frakce, která je vázaná na organickou složku. Při teplotě nad 350 °C, jak již bylo zmíněno, dochází k rozkladu organické složky, což mohlo způsobit lepší dostupnost kovu pro extrakční činidlo.

Obsahy jednotlivých frakcí se u olova během ohřevu (klasického i mikrovlnného) výrazně nemění. Chrom je z vybraných kovů nejméně mobilní. S rostoucí teplotou ohřevu vykazuje nárůst IV. frakce (residuální) na úkor III. a to u mikrovlnného i klasického ohřevu. U mikrovlnného ohřevu při 380 °C jsou oproti klasickému ohřevu pozorované změny v rozložení Cr do jednotlivých frakcí výraznější. Ze získaných dat vyplývá, že pravděpodobnost šíření Cr v prostředí je za těchto podmínek minimální.



Obrázek 1 – Rozložení Cu do frakcí v původním vzorku zeminy a při ohřevu na 380 °C (I. frakce kovů volně adsorbovaných na půdní komplex nebo vázaných relativně slabými elektrostatickými interakcemi; II. frakce kovů vyluhujících se v kyselých redukčních podmínkách (kovy navázané na hydroxidy Fe/Mn); III. frakce kovů uvolňujících se po úplném rozkladu organické hmoty; IV. zbytkové množství kovů, které jsou navázané v silikátovém reziduu)

Zinek je v analyzované zemině ze sledovaných kovů dle výsledků SEA nejvíce mobilní. Při ohřevu na 380 °C, viz obrázek 2, lze u mikrovlnného ohřevu pozorovat mírný nárůst I. frakce, která již při malé změně pH může přecházet do okolního prostředí, ale zároveň dochází k poklesu II. frakce. U klasického ohřevu je vidět mírný nárůst IV. frakce a pokles I. a II. frakce. Z obrázku 2 lze říci, že mobilita zinku se po mikrovlnném ohřevu oproti klasickému nepatrně zvýšila.



Obrázek 2: Rozložení Zn do frakcí v původním vzorku zeminy a při ohřevu na 380 °C

Závěr

Předmětem předkládané studie bylo porovnání vlivu dvou typů ohřevu na mobilitu kovů v zemině. K experimentu byla použita antropogenní navázka z lokality Holýšov. Obecně lze říci, že za podmínek tohoto experimentu, nemá proces termické desorpce výraznější vliv na zvýšení mobility těžkých kovů (Cr, Cu, Pb, Zn) v prostředí. V některých případech dokonce dochází po mikrovlnném (Cr) i klasickém ohřevu (Cr, Zn) k mírnému poklesu mobility kovů.

Při 200 °C nedochází ani u jednoho typu ohřevu k žádným statisticky významným změnám. Mírné zvýšení mobility je pozorováno u mikrovlnného ohřevu na teplotu 380 °C u Cu a Zn, ale jedná se o hodnoty v rámci jednotek procent. Olovo nevykazuje žádné výrazné změny ani u jednoho typu ohřevu.

Seznam symbolů

BCR	Community Bureau of Reference; metodika sekvenční extrakce
POP'S	Perzistentní organické polutanty
SE	Sekvenční extrakce
SEA	Sekvenční extrakční analýza

Literatura

1. Agency, U. S. E. P., A Citizen's Guide to Thermal Desorption. www.epa.gov/superfund/sites **2012**, (Accessed 12.4.2016).
2. de la Hoz, A.; Diaz-Ortiz, A.; Moreno, A., Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chemical Society Reviews* **2005**, *34*, (2), 164 – 178.
3. Matějů, V., Kompendium sanačních technologií. **2006**, 280.
4. Tessier, A.; Campbell, P. G. C.; Bisson, M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* **1979**, *51*, (7), 844 – 851.
5. Bacon, J. R.; Davidson, C. M., Is there a future for sequential chemical extraction? *The Analyst* **2008**, *133*, (1), 25 – 46.
6. Gleyzes, C.; Tellier, S.; Astruc, M., Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2002**, *21*, (6 – 7), 451 – 467.
7. Nemati, K.; Bakar, N. K. A.; Abas, M. R., Investigation of heavy metals mobility in shrimp aquaculture sludge—Comparison of two sequential extraction procedures. *Microchemical Journal* **2009**, *91*, (2), 227 – 231.
8. Obrador, A.; Rico, M. I.; Alvarez, J. M.; Novillo, J., Influence of thermal treatment on sequential extraction and leaching behaviour of trace metals in a contaminated sewage sludge. *Bioresource Technology* **2001**, *76*, (3), 259 – 264.

Influence of thermal desorption on mobility of heavy metals in soils

Andrea BENDO VÁ, Karolína KEPRTO VÁ, Jiří HENDRYCH

University of Chemistry and Technology Prague, Faculty of Environmental Technology,
Technická 5, 166 28 Praha 6; Czech Republic, e-mail: sykorovn@vscht.cz

Summary

This study is focused on the comparison of mobility of heavy metals in soil during thermal desorption. Thermal treatment has been carried out using a microwave and convection (classical) device operating at 200 °C and 380 °C. Heavy metals (Cr, Cu, Pb, Zn) were analysed by atomic emission spectrometry and were monitored by modified sequential extraction procedure (BCR). The change of their mobility was insignificant. The most significant changes are observed in Cu at microwave heating by temperature 380 °C, when the mobility increased.

Keywords: Thermal desorption, heavy metals, sequential extraction procedure

Mikrobiální oživení zeminy po procesu termické desorpce

Petra KUBÍNOVÁ, Jiří KROUŽEK, Zuzana HONZAJKOVÁ

VŠCHT v Praze, Fakulta technologie ochrany prostředí, Technická 5, 166 28

Praha 6, e-mail: petra.kubinova@vscht.cz

Souhrn

Práce je věnována účinku mikrovln na půdní mikroorganismy a hodnocení jejich vlivu na výsledný dekontaminační efekt. Experimenty mikrovlnné termické desorpce v laboratorním měřítku probíhaly s využitím reálně kontaminovaných matric. Byl sledován účinek teplotních režimů mikrovlnné termodesorpce na testovanou zeminu a její ovlivnění heterotrofních mikroorganismů po skončení procesu. Pro vzorky zeminy byla provedena vstupní a výstupní měření mikrobiální aktivity (DHA, respirační aktivita a stanovení celkového počtu heterotrofních mikroorganismů) a doprovodná analýza poklesu dekontaminace (HS-GC).

Klíčová slova: termická desorpce, mikrovlnný ohřev, dekontaminace zeminy, organické polutanty, mikrobiální aktivita, půdní heterotrofní mikroorganismy

Úvod

Termická desorpce je nespalovací sanační technologií, která se využívá zejména pro odstraňování organických polutantů (POPs, PAHs, VOCs) ze zemin či stavebních odpadů. Jedná se o fyzikálně-chemický proces řízeného ohřevu materiálu, kdy vlivem zvýšené teploty dochází k převedení kontaminantů z pevné matrice do plynného proudu. V poslední době se stává atraktivní mikrovlnný ohřev materiálu, jehož výhodou je rychlejší dosažení požadované teploty desorpce a zároveň i úspory energie. Modifikací procesu pro in-situ sanace je mikrovlnný venting nesaturované zóny horninového prostředí, kdy dochází vlivem zvýšené teploty nejen k účinnějším a rychlejšímu odstranění polutantů, ale i ke změnám ve struktuře zeminy, což může následně ovlivnit půdní mikroorganismy.^{1,2}

Zemina je složitý systém zahrnující půdní mikroflóru a jejich metabolické produkty, tj. půdní enzymy hrající roli v biochemických reakcích materiálové a energetické přeměny. Půdní dehydrogenázy se proto užívají jako ukazatel celkové půdní mikrobiální aktivity, protože jsou esenciální intracelulární součástí všech živých buněk a přitom se nehromadí extracelulárně v půdním prostředí. Dehydrogenázy, jakožto enzymy dýchacího řetězce, hrají významnou roli v biologické oxidaci organické hmoty přenosem vodíku z organických substrátů pro anorganické akceptory a jsou zapojeny do redukčních procesů biosyntézy. Dehydrogenázová aktivita (DHA) tedy slouží jako indikátor mikrobiologických redox-systémů, může být považován za dobře vypovídající měřítko mikrobiálních oxidačních aktivit v půdě a je také považována za úměrný biomase mikroorganismů v půdě.³⁻⁵

K ukazatelům mikrobiální aktivity patří rovněž respirační aktivita zeminy. Všechny skupiny mikroorganismů získávají potřebnou energii obdobným způsobem, tj. oxidace organických látek v zemině, ve kterých je kyslík hlavním akceptorem elektronů a výsledný produkt respirace je H₂O a CO₂. Měření respirační aktivity vychází ze sledování množství vytvořeného CO₂ či úbytku O₂.⁶ K dalším ukazatelům monitorujícím mikrobiální aktivitu v zemině řadíme stanovení celkového počtu heterotrofních mikroorganismů. Oproti sledování mikrobiální aktivity je toto stanovení pouze kvantifikací biomasy, která může přispět k destrukci organických látek. V půdním edafonu se mikroorganismy téměř vždy vyskytují ve společenstvech, tedy jako tzv. smíšené kultury. Hraniční počet pro soužití mikroorganismů je 10¹⁸ KTJ/g sušiny.

Cílem představené práce bylo sledování změn v mikrobiální aktivitě v kontaminované zemině po mikrovlnném ohřevu a souvisejícího dekontaminačního efektu v laboratorních podmínkách.

Metodika

Laboratorní experimenty ventingu mikrovlnami podporovaného ohřevu matrice probíhaly na speciálně sestavené laboratorní aparatuře (obrázek 1). Principem testů bylo prosávání definovaného množství vzduchu vrstvou kontaminované zeminy v mírném podtlaku, kdy je zemina umístěna v kavitě mikrovlnné pece a ohřívána dle definovaného teplotního programu. Tento systém mikrovlnného ventingu zpracovával 100 g vsádky uměle homogenizovaného vzorku kontaminované zeminy umístěné ve speciální vestavbě v mikrovlnné peci, v tenké svrchní vrstvě bylo umístěno optické teplotní čidlo propojené s generátorem mikrovln pro zpětnovazebnou regulaci. Do vestavby byl spodem přiváděn okolní vzduch přes rotometr regulující průtok na definovanou hodnotu. Vzduch byl nasáván vakuovou pumpou umístěnou na konci aparatury. Regulace průtoku vzduchu byla umožněna přísáváním okolního vzduchu za aparaturou, průtok byl kontrolován hmotnostním průtokoměrem. Tímto způsobem byla testována homogenizovaná zemina z lokality A – areál bývalého vojenského letiště, písčítá zemina, kontaminant letecký petrolej; z lokality B – areál kovoobráběcího průmyslu, hlinitopísčítá zemina, kontaminant těžší ropné frakce (mazací oleje). Pomocí experimentů byl porovnáván režim laboratorní teploty (20 °C bez aplikace mikrovln) a dále teploty 40, 50, 60, 70 a 90 °C. Cílová teplota byla dosažena během deseti minut s následným udržením izotermie po dobu procesu dvě hodiny. Po každém procesu byl vzorek homogenizován a jednotlivé dílčí vzorky podrobeny jednotlivým analýzám.



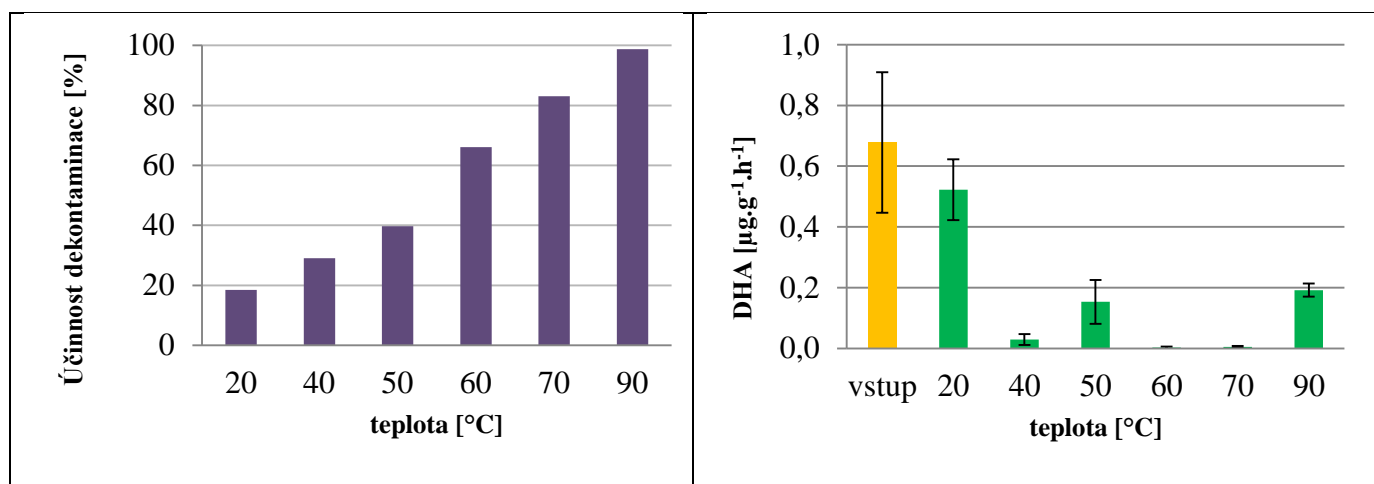
Obrázek 1: Laboratorní aparatura mikrovlnného ventingu

Hlavním ukazatelem o proběhlé dekontaminaci matrice z lokality A byl dosažený úbytek sumární koncentrace kontaminantů C6 – C18 měřený pomocí analýzy metanolového extraktu zeminy pomocí statické head-space a plynové chromatografie (GC/FID).

Stanovení DHA ve vzorcích po procesu ventingu mělo za úkol sledovat, zda dochází k oživení či úhynu půdních mikroorganismů, jež se mohou účastnit biodegradace ropných látek v zemině. Měření DHA v zemině bylo provedeno podle normy ČSN EN ISO 23753-1, tj. tři paralely 5 g vzorku jsou zalité 5 ml 0,5 % roztoku TTC a jeden slepý vzorek přelitý pouze 5 ml pufru. Poté probíhá inkubace 16 h při 25 °C bez přístupu světla, kdy dochází k hydrolýze TTC na výsledný produkt TPF. TPF je extrahován do acetonu, jeho obsah zanalyzován pomocí UV/VIS-spektrometrií při 485 nm, DHA je přímo úměrná koncentraci TPF v extraktu zeminy. Respirimetrický postup byl založen na měření biochemické spotřeby kyslíku (BSK) ve vzorku a probíhal na přístroji OxiDirect®, v případě tuhých vzorků je postup označován AT₄. Měřicí jednotka je umístěna v termostatu vyhřívaném na 20 °C, kdy je výsledná hodnota BSK mg O₂/kg zeminy během čtyř dního měření stanovena na základě rozdílu tlaků v uzavřeném systému. Za účelem stanovení počtu heterotrofních mikroorganismů byla za přísně aseptických podmínek kultivována suspenze inokula na PCA agaru při 30 °C tři dny za aerobních podmínek rozřetovou metodou. Následně byl odečten počet narostlých kultur heterotrofních mikroorganismů v médiu.

Výsledky a diskuze

Dosažené výsledky laboratorních testů jsou graficky znázorněny na Obrázek 2. Vlevo je patrné, že koncentrace kontaminantů v testované vsádce pevné matrice dle očekávání přímo úměrně klesá s rostoucí teplotou. Pro experiment o laboratorní teplotě prosávaného vzduchu se ještě jedná jen o mírný pokles původního obsahu leteckého petroleje v zemině. O významném účinku mikrovlnného ohřevu na dekontaminaci, kdy došlo k poklesu obsahu polutantů z více než 70 % proti původní koncentraci, lze hovořit u teploty 60 °C a vyšší. Avšak kompletní dekontaminace za aplikovaných podmínek nastala až při 90 °C.



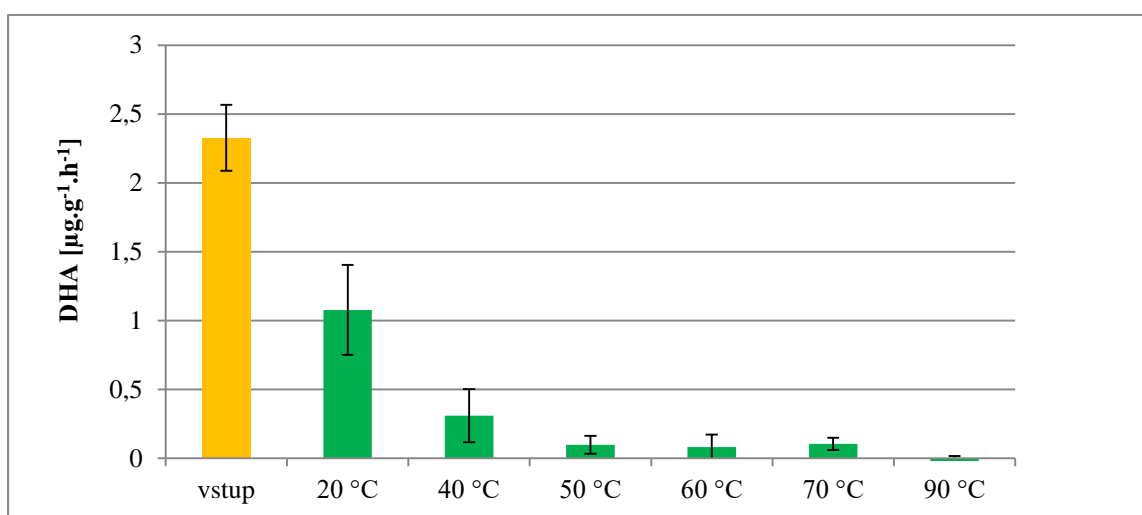
Obrázek 2: Efekt teploty během mikrovlnného ventingu na účinnost dekontaminace alifatických uhlovodíků C6 – C18 ze zeminy z lokality A (vlevo) a na mikrobiální aktivitu této zeminy (vpravo)

Vpravo na obrázku 2 je vidět porovnání experimentů z hlediska mikrobiologie. Tyto výsledky jsou na jedné straně poměrně překvapivé, protože nastalo mírné snížení aktivity mikroorganismů proti původnímu stavu již při pouhém prosávaní vzduchem o laboratorní teplotě, ale s ohledem na pravděpodobnou nejistotu měření, lze konstatovat, že k významné změně DHA nedošlo. Po aplikaci mikrovlnného ohřevu na teplotu 40 °C a vyšší naopak došlo k výraznému poklesu DHA, což od 60 °C již bylo očekávané, teplota 70 °C je i v literárních zdrojích uvedena jako hraniční pro přežití mikroorganismů. Překvapivý je ovšem výstup zjištěný pro teplotu 90 °C. Došlo zde v porovnání s testy za nižší teploty k částečnému znovu oživení pevné matrice. Teplota 90 °C by měla mít spíše sterilizující účinky. Je pravděpodobné, že se zde projevil efekt *hormeze*, tj. kdy působení vysoké teploty mohlo mít v důsledku příznivý účinek na mikroorganismy, které se adaptují na stresové podmínky. Důvodem však může být i odstranění kontaminace a tedy snížení toxického působení. Nelze však vyloučit, že tyto výsledky jsou důsledkem obecně poměrně nízké míry oživení této testované matrice odebrané na lokalitě A.

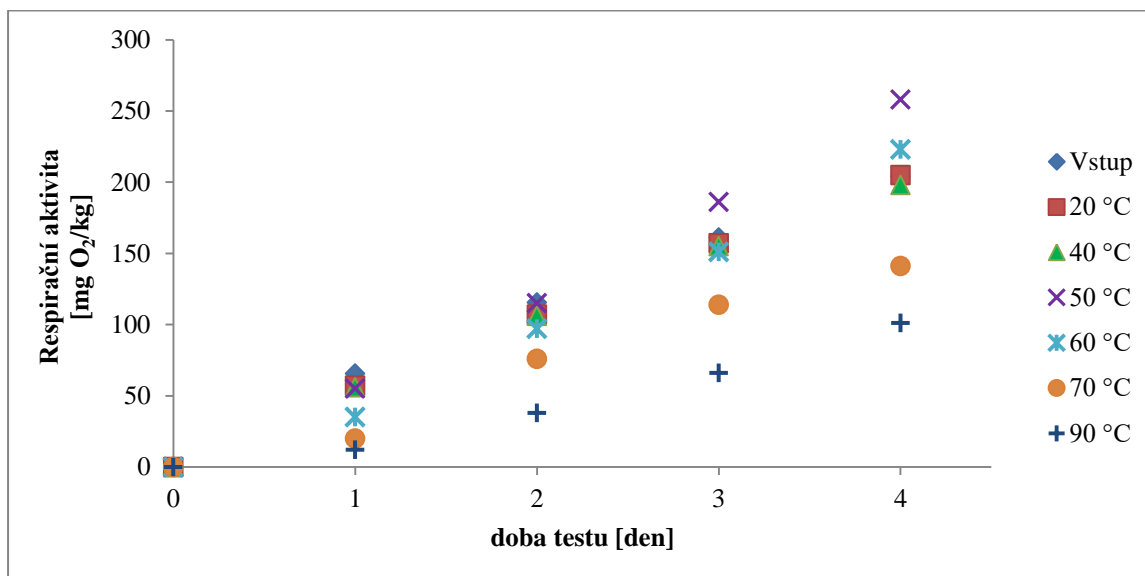
Na základě nejasných výsledků mikrobiální aktivity ve vzorcích z lokality A byl dále proveden obdobný výzkum se zeminou z lokality B, která se vyznačovala vyšší DHA a také díky obsahu těžších ropných frakcí (C10 – C40) je možné odlišit účinek mikrovlnného ohřevu od vlivu úbytku dekontaminace. Z těchto důvodů byla tedy vhodnějším simulačním nástrojem podrobnějšího porovnání vlivu mikrovlnné dekontaminace na půdní mikroflóru.

Výsledky porovnání měření DHA ve vzorku zeminy z lokality B po procesu s různou teplotou přináší obrázek 3. V tomto případě byl negativní efekt mikrovln nezpochybnitelný. Důvodem tohoto klesajícího trendu působení mikrovln je, že mazací oleje obsahují těžší uhlovodíkové frakce, a proto dekontaminační proces vyžaduje výrazně vyšší teploty, než tomu bylo při experimentu s leteckým petrolejem. Proto je zde potlačen vliv úbytku znečištění a znázorněn pouze postupný negativní vliv mikrovln na půdní mikroorganismy.

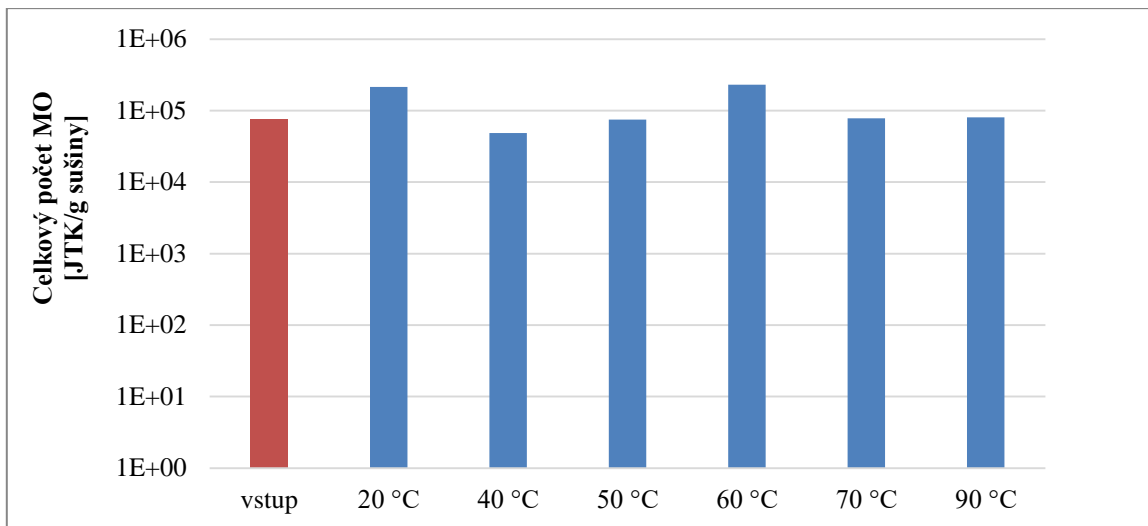
Obrázek 4 shrnuje a vzájemně porovnává výsledky respirometrického měření vzorků z jednotlivých teplotních režimů mikrovlnného procesu a vstupní matrice. Výsledky porovnání respirační aktivity oproti měření DHA ukazují odlišný účinek technologie na mikroflóru. V případě zeminy vystavené teplotě 90 °C nedošlo k tak výraznému poklesu aktivity. Mikroorganismy jsou po opětovném nastolení příznivých podmínek (vlhkost, teplota) znovu schopny se zaktivizovat. Za povšimnutí stojí zvýšení respirační aktivity po procesu s teplotou 50 °C, kdy se pravděpodobně projevil efekt hormeze neboli reakce organismů po zpětném nastolení běžných podmínek v podobě přípravy na kritické podmínky zvýšením své aktivity. Až do teploty 70 °C ohřev nezpůsobil zásadní ovlivnění aktivity mikrobů.



Obrázek 3: Vliv teploty mikrovlnného ventingu na mikrobiální aktivitu v zemině z lokality B



Obrázek 4: Vliv teploty ventingu na respirační aktivitu (AT_4) v zemině z lokality B



Obrázek 5: Vliv teploty mikrovlnného ventingu na celkové počty heterotrofních mikroorganismů v zemině z lokality B

Výsledky na obrázku 5 znázorňují účinek teploty na výsledné počty kultivovatelných heterotrofních mikroorganismů, kdy výsledky znovu neodpovídají předchozím. Prakticky v tomto ukazateli nenastala významná změna. Nutno však podotknout, že nejistota měření u tohoto stanovení je výrazně vyšší, až řádově, i proto se výsledky uvádějí v logaritmickém měřítku. Tento ukazatel však zahrnuje pouze určitou část společenstev mikroflóry kultivovatelné za použitých podmínek postupu stanovení. Nicméně tyto výsledky podobně jako v případě respirometrického stanovení potvrzují poměrně silnou protektivní funkci zeminy, kdy mikroorganismy po aplikaci vysoké teploty a novém nastolení příznivých podmínek pravděpodobně poměrně rychle obnoví svojí původní vitalitu.

Rozdíl mezi dosaženými výsledky při použití různých ukazatelů, zejména mezi DHA a počty heterotrofních mikroorganismů, naznačuje, že jsou při hodnocení důležité také různé podmínky inkubace a postupu měření těchto ukazatelů. Rovněž každý ukazatel může upřednostňovat určité skupiny mikroorganismů, dehydrogenázy například zahrnují rovněž anaerobní mikroorganismy, které je taktéž produkují, tyto enzymy se navíc mohou vyskytovat i extracelulárně. Nelze tak s jistotou dle jednoho parametru zhodnotit kompletně účinky na složitý systém mikroorganismů. Ale i z takto odlišných dosažených výsledků vyplývá, že pravděpodobně aplikace mikrovlnného ohřevu in-situ v horninovém prostředí není pro mikroorganismy letální a poměrně rychle mohou obnovit svou funkci a lze tak tuto technologii případně aplikovat v kombinaci biologickým dočištěním lokality.

Závěr

Data ze studie technologie ventingu podpořeného mikrovlnným ohřevem a jejím vlivu na heterotrofní půdní mikroorganismy potvrzují vysokou rezistenci půdních mikroorganismů vůči extrémním vnějším vlivům a zároveň poukazují na fakt, že problematika studia půdních mikroorganismů je poměrně komplikovaná a neexistuje zcela jednoznačný ukazatel.

Provedený soubor laboratorních testů naznačuje, že teplota zeminy do 100 °C, která je pro těkavé látky vysoce efektivní, není pro mikroorganismy letální, čímž ani mikrobiální procesy nejsou potlačeny. Je možné očekávat při postupném snižování teploty v zemině a jejím ovlhčování také její poměrně rychlé zpětné oživení, a tedy nelze vyloučit také příp. pokračující biodegradaci kontaminace po skončeném in-situ mikrovlnném dekontaminačním procesu. Při případné biodegradaci se ve velké míře uplatňují aerobní heterotrofní mikroorganismy, kdy kromě oxidace organické hmoty probíhají i další biochemické redoxní děje.

Do budoucna bude třeba provést další laboratorní měření pro lepší pochopení mechanismu biodegradace a nalezení optimálních podmínek k účinnému zpětnému oživení půdního edafonu.

Poděkování

Příspěvek byl připraven v rámci výzkumu realizovaného s podporou projektu „Vývoj a ověření technologie pro účely intenzifikace in-situ sanačních opatření“ (TAČR TA04020435).

Literatura

1. Agency, U.S.E.P., *A Citizen's Guide to Thermal Desorption*. Office of Solid Waste and Emergency Response (5102G), 2012.
2. Nannipieri, P., Kandeler, E., Ruggiero, P., *Enzyme Activities and Microbiological and Biochemical Processes in Soil*. In *Enzymes in the environment: Activity, ecology, and applications*. CRC Press, 2002.
3. Wolińska, A., Stępniewska, Z., *Dehydrogenase Activity in the Soil Environment*. Dehydrogenases, 2012.
4. Trevors, J., *Dehydrogenase activity in soil: a comparison between the INT and TTC assay*. *Soil Biology and Biochemistry*, 1984. **16**(6): p. 673-674.
5. Casida Jr, L., Klein, D., Santoro, T., *Soil dehydrogenase activity*. *Soil science*, 1964. **98**(6): p. 371 - 376.
6. Šantrůčková, H., *Respirace půdy jako ukazatel její biologické aktivity*, *Rostlinná výroba*. 1993. **39**(9): p. 769 – 778.

Effect on soil microbial activity after thermal desorption process

Petra KUBÍNOVÁ, Jiří KROUŽEK, Zuzana HONZAJKOVÁ

University of Chemistry and Technology Prague, Faculty of Environmental Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic, e-mail: petra.kubinova@vscht.cz

Summary

This paper explains the potential remedial effect of microwave heating assisted soil vapor extraction on contaminated soil. Also explains the limits for recovery heterotrophic soil microorganisms after used in-situ decontamination technique.

Experiments are designed by using real contamination of soil. Samples have input and output measurement of biological activity (dehydrogenase activity, respiration activity and determining the total number of heterotrophic soil microorganisms) and measurement of loss contamination in soil (HS-GC/FID).

Collectively, our results suggest that microwave heating-assisted SVE using our technology is a viable, cost-effective and speedy alternative to thermal desorption for in situ soil decontamination.

Keywords: *Thermal desorption, microwave heating, soil decontamination, organic pollutants, microbial activity, soil heterotrophic microorganisms.*

Využití jílových minerálů na výrobu biodegradabilních směsí na bázi polyvinylalkoholu a keratinového hydrolyzátu

Martin JURČA^a, Markéta JULINOVÁ^a, Roman SLAVÍK^a, Pavel MOKREJŠ^b

^a Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, e-mail: martenjurca@seznam.cz, julinova@ft.utb.cz, slavik@ft.utb.cz

^b Ústav inženýrství polymerů, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, e-mail: mokrejs@ft.utb.cz

Souhrn

V rámci výzkumu byly navrženy kompozitní PVA fólie, obsahující vybrané typy jílových minerálů a keratinový hydrolyzáte. Přídavkem jílových plniv dochází ke zlepšení procesních a uživatelských vlastností výsledného kompozitu. V rámci výzkumu byly použity dostupná komerčně vyráběná nanoplňiva Cloisite® Na⁺, Cloisite® 20A, Cloisite® 30B, dále Kaolin Sedlece 1A a odpadní Kaolin Střeleč, poslední skupinu tvořily syntetické zeolity připravené z odpadních surovin. Směsné fólie byly následně podrobeny biodegradacím experimentům. Výsledky testů naznačují vliv typu jílu na výsledný stupeň rozkladu fólie.

Klíčová slova: Polyvinyl alkohol, kompozitní materiály, jílové minerály, keratinový hydrolyzáte

Úvod

Jílové minerály tvoří skupinu významných minerálů, vyznačujících se rozličnou strukturou a složením. Jsou důležitou složkou půdního horizontu a v horninovém systému zemské kůry patří k nejrozšířenějším minerálům. Velikost jednoho z rozměrů převážné části jílových minerálů nepřesahuje 2 nm. Vzhledem k velikosti částic jílových minerálů patří bezesporu k přírodním nanomateriálům. Významné uplatnění nacházejí jako plňiva určená k přípravě nanokompozitních polymerních materiálů na bázi Polymer/Jílový minerál. Kompozitní materiály jsou pevné vícesložkové materiály tvořené kombinací materiálů s různými strukturálními, fyzikálními a chemickými vlastnostmi, přičemž za nanokompozity jsou považovány materiály, kdy alespoň jeden z rozměrů částic plňiva je v nanometrech (<100 nm). Předností jílových plniv je jejich ekonomická nenáročnost, dostupnost a nezávadnost v životním prostředí. Rozptýlením částic nanoplňiva v polymerní matici dochází k vzájemným interakcím mezi polymerní maticí a částicemi nanoplňiva, přičemž ve vodném prostředí dochází k expanzi molekul vody mezi jednotlivé vrstvy a rozšiřování mezivrstevního prostoru, následkem čehož dochází ke zlepšení vlastností finálního produktu. V hydratované formě tedy dochází k oslabení sil a oddálení jednotlivých vrstev – interkalaci. Může také dojít až k exfoliaci, kdy dochází k oddělení jednotlivých vrstev jílu.^{1,2,3} Obecně se nanokompozity vyznačují zlepšením procesních a uživatelských vlastností. Na základě, čehož dochází k rozšíření těchto materiálů ve spotřebitelské sféře, nicméně je málo informací o jejich schopnosti biologického rozkladu.^{1,4,5,6}

Keratin, respektive keratiny, patří mezi strukturální proteiny vyznačující se vysoce stabilní strukturou. Keratin obsahuje dlouhé polypeptidové řetězce, které jsou navzájem spojeny pomocí disulfidických můstků. Právě tvorba disulfidických můstků je odpovědná za jejich stabilitu a odolnost vůči degradaci.^{7,8,9} Podle dostupných zdrojů vzniká celosvětově více než 5 miliónů tun keratinového odpadu ročně produkovaného z různých odvětví průmyslu.¹⁰ Keratinové odpady se stále hromadí v životním prostředí a to zejména v podobě peří, srsti, vlasů či v podobě dalších obtížně zpracovatelných odpadů jako jsou kopyta, rohy či nehty. V současné době je věnována pozornost těmto opadům z hlediska jejich možného druhotného využití. Uplatnění nacházejí především v lékařství, zemědělství či obalovém průmyslu, kde se využívají ve formě rozpustného keratinového hydrolyzátu.⁹

Biologickou rozložitelností nanokompozitních materiálů na bázi jílových minerálů se zabývala studie Spiridona a kol.¹¹, kde byla studována rychlost biologického rozkladu nanokompozitních fólií

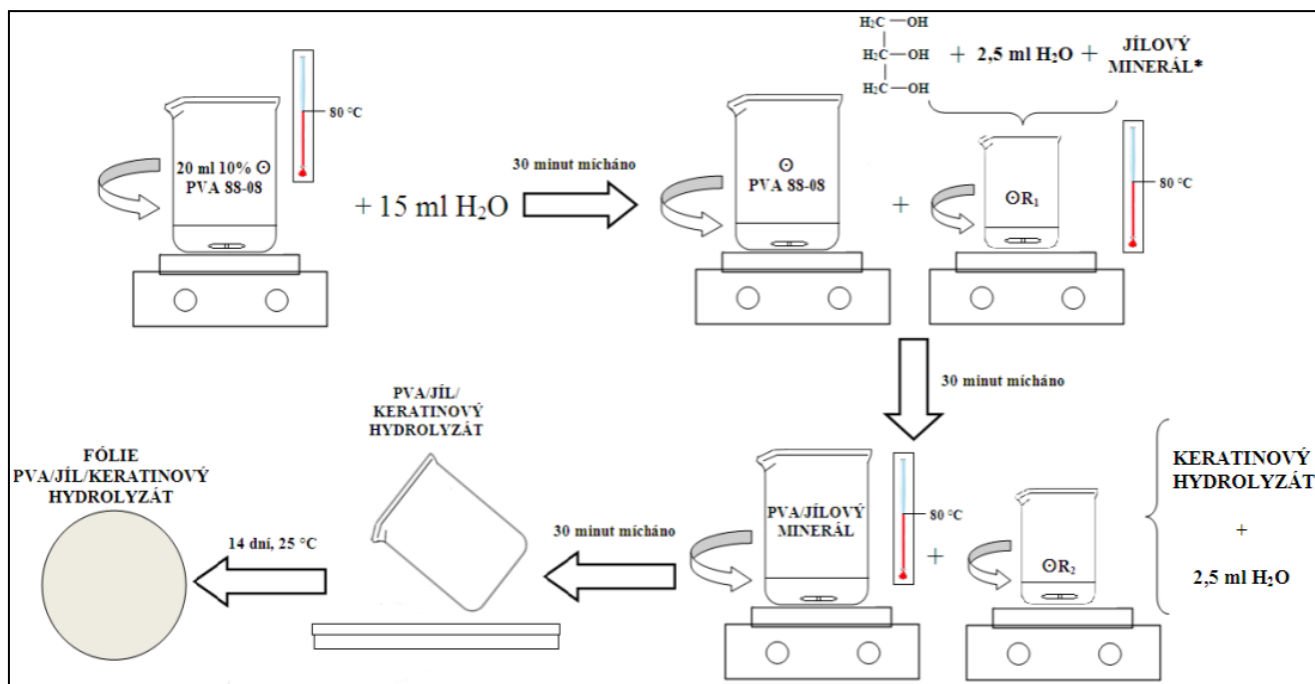
PVA/JÍL/ŠKROB, přičemž dospěli k závěrům, že přídavek nanočástic jílu měl negativní vliv na rychlost biologického rozkladu. Sinha a kol.¹² se zabývali biologickou rozložitelností nanokompozitů polyamid/montmorillonit (MMT). Po 50 dnech inkubace dosáhl stupeň biologického rozkladu nanokompozitu 95 %. Za stejnou dobu inkubace bylo rozloženo 60 % čistého polyamidu, čímž byl prokázán pozitivní vliv na rychlost biologického rozkladu. Okamoto a kol.¹³ se zabývali biologickým rozkladem nanokompozitů na bázi polybutylsukcinát/MMT. Stupeň rozkladu byl vyhodnocen na základě změn struktury materiálu, respektive z mikroskopických snímků pořízených po 35 dnech inkubace. Snímky prokázaly pozitivní vliv na rychlost biodegradace oproti samotnému polybutylsukcinátu. Naopak negativní vliv byl prokázán u nanokompozitů na bázi alifatických polyesterů. Autoři předpokládají, že k retardaci biologického rozkladu došlo v důsledku zlepšení bariérových vlastností nanokompozitu, čímž byl omezen přístup degradujících mikroorganismů k polymerní matici.¹⁴

Tato studie se zabývá vlivem jílových minerálů na biologický rozklad kompozitních fólií na bázi PVA/Jílový minerál/Keratinový hydrolyzáat ve vodném prostředí. PVA je v dnešní době, díky svým vlastnostem široce využíván v domácnostech, průmyslu i v zemědělství. Následkem čehož dochází ke kontaminaci vodního a půdního prostředí, přičemž ve vodě, i když je považován za biologicky rozložitelný a netoxický pro vodní organismy, vykazuje velkou povrchovou aktivitu, která se může projevit nežádoucím pěněním. V půdním prostředí dochází k jeho sorpci na půdní částice jílového charakteru a následné akumulaci v prostředí, což nepříznivě ovlivňuje jeho schopnost biologického rozkladu.

Experimentální část

Počáteční návrh fólií se odvíjel od poznatků publikovaných ve studii Sapalidise.² Pro přípravu fólií byla navržena technika lití do formy, přičemž byl použit PVA se stupněm hydrolyzy 88 % - Sloviol 88-08, dále keratinový hydrolyzáat získaný dvoustupňovou alkalicko-enzymovou hydrolyzou odpadního kuřecího peří⁸ a kromě konvenčních plniv byly použity i přírodní a odpadní jílová plniva vyznačující se relativně nízkou cenou a nezávadností v životním prostředí. Byla připravena série kompozitních fólií s obsahem jílových minerálů – 2 %, keratinového hydrolyzáatu – 8 % a glycerolu – 12 %. Glycerol se přidává jako změkčovadlo a tepelný stabilizátor. Fólie byly míchány a zahřívány na vodní lázni při teplotě 80 °C.

Postup přípravy fólií je schematicky znázorněn na obrázku 1. Pro přípravu fólií byl připraven 10% zásobní roztok PVA 88-08. Poté bylo dávkováno 20 ml tohoto roztoku do kádinky o objemu 250 ml, kde byl roztok smíchán s 15 ml destilované vody. Směs byla míchána po dobu 30 minut. Zatímco se směs míchala, byla připravena suspenze jílového minerálu s glycerolem a 2,5 ml destilované vody (R₁). Před přidáním jílu, byl glycerol spolu s destilovanou vodou míchán 10 minut, poté byl přidán příslušný jílový minerál. Takto připravená suspenze byla míchána po dobu 30 minut, poté byla suspenze vystavena působení ultrazvuku, taktéž po dobu 30 minut. Následně byla suspenze přidána k roztoku PVA 88-08 a míchána 30 minut. V tomto čase byl již připraven roztok keratinového hydrolyzátu, který byl smíchán s 2,5 ml destilované vody (tak aby ve výsledné směsi vznikl 10% roztok) a míchán po dobu 30 minut (R₂). Po smíchání všech složek byla výsledná směs míchána opět 30 minut. Po důkladném promíchání byla směs vylita do polystyrénové Petriho misky. Fólie byly sušeny při laboratorní teplotě (± 25°C) do konstantní hmotnosti, cca 14 dní.



* Roztok R_1 vystaven působení ultrazvuku po dobu 30 minut.

Obrázek 1: Schéma přípravy kompozitních fólií

Sledování biologického rozkladu pomocí respirometru Micro-Oxymax

Sledování biologického rozkladu kompozitních fólií na bázi PVA/Jílový minerál/Keratinový hydrolyzát ve vodném aerobním prostředí probíhalo na respirometru Micro-Oxymax. Respirometr Micro-Oxymax je uzavřený systém, který kontinuálně zaznamenává spotřebu kyslíku a produkci oxidu uhličitého. Sledování biologického rozkladu probíhá na základě změn složení plynné fáze, kde dochází ke změnám obsahu O_2 a CO_2 , ke kterým dochází v důsledku probíhajících mikrobiálních procesů. Stupeň biologického rozkladu (D_{CO_2}) testovaných vzorků byl stanoven na základě produkce CO_2 v čase. Procento biologického rozkladu bylo vypočteno jako poměr substrátové produkce CO_2 a teoretické produkce CO_2 .¹⁵

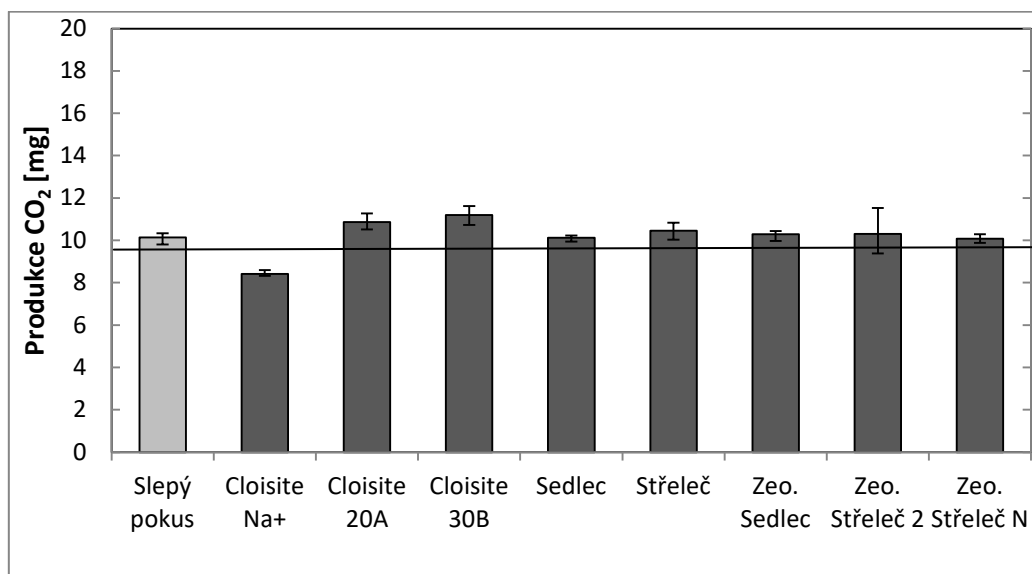
Jako inokulum byl použit neadaptovaný aktivovaný kal z městské čistírny odpadních vod, kdy koncentrace inokula byla 500 mg/l. Koncentrace testovaných jíků nebo fólií byla cca 200 mg/l. Experiment probíhal po dobu 28 dní. Stanovení probíhalo 3 x vedle sebe. Před zahájením a po ukončení experimentu byla stanoven obsah rozpuštěného organicky vázaného uhlíku a hodnota pH.

Výsledky a diskuse

Vliv jílových minerálů na respiraci mikrobiálního inokula

Před zahájením biodegradčních experimentů byl sledován také samotný vliv jílových minerálů na respiraci inokula. Na obrázku 2 je vidět, že přítomnost jílových minerálů neměla negativní vliv na respiraci mikroorganismů aktivovaného kalu (AK). Dosažené výsledky jsou v souladu se studií¹⁶, kdy nebyla prokázána akutní ani chronická toxicita silikátových nanočástic, vůči životaschopnosti mikroorganismů aktivovaného kalu. Výjimkou je přírodní MMT-Cloisite[®] Na⁺, kdy došlo k poklesu respirace téměř o 17 %. Toto chování by mohlo být způsobeno v důsledku sorpce, kdy ve vodném prostředí dochází k uvolnění interkalovaných kationtů obsažených v mezivrstevním prostoru MMT a následné adsorpci gramnegativních bakterií mikrobiální populace AK na MMT.¹⁷ Naopak, v přítomnosti Cloisite[®] 20A a Cloisite[®] 30B je možné pozorovat pozitivní vliv, kdy byla zaznamenána respirace vyšší o 7,1 %, respektive o 10,5 %. Vzhledem k tomu, že jílové minerály Cloisite[®] 20A a Cloisite[®] 30B

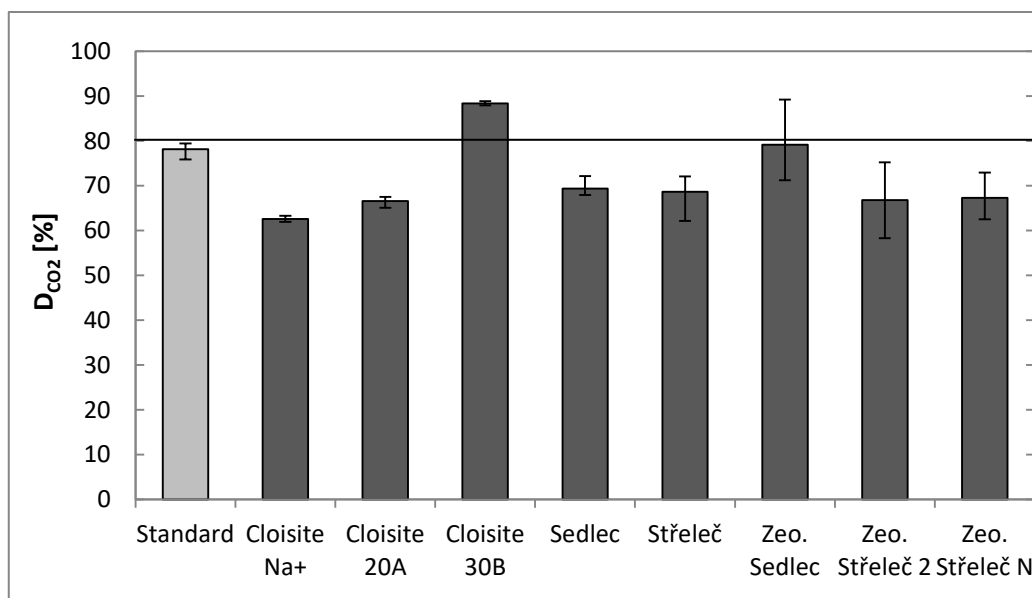
obsahují organické modifikátory, které obsahují poměrně dlouhé uhlovodíkové řetězce (C₁₈-C₁₄), mohl být nárůst respirace způsoben jejich rozkladem.



Obrázek 2: Respirace inokula za přítomnosti studovaných jílových minerálů

Sledování biologického rozkladu nanokompozitních fólií na bázi PVA/Jílový minerál/Keratinový hydrolyzáte

Před započítáním testu byly fólie důkladně vysušeny a následně nastříhány na zkušební tělíska o rozměrech cca 0,5 x 0,5 cm a o hmotnosti ~10 mg s přesností 0,1 mg. Experiment probíhal po dobu 28 dní. V průběhu experimentu nedocházelo k žádným významným změnám pH, kdy se hodnota pohybovala v rozmezí 6,5 – 7,5. Standardem v tomto experimentu byla (čistá) PVA fólie.

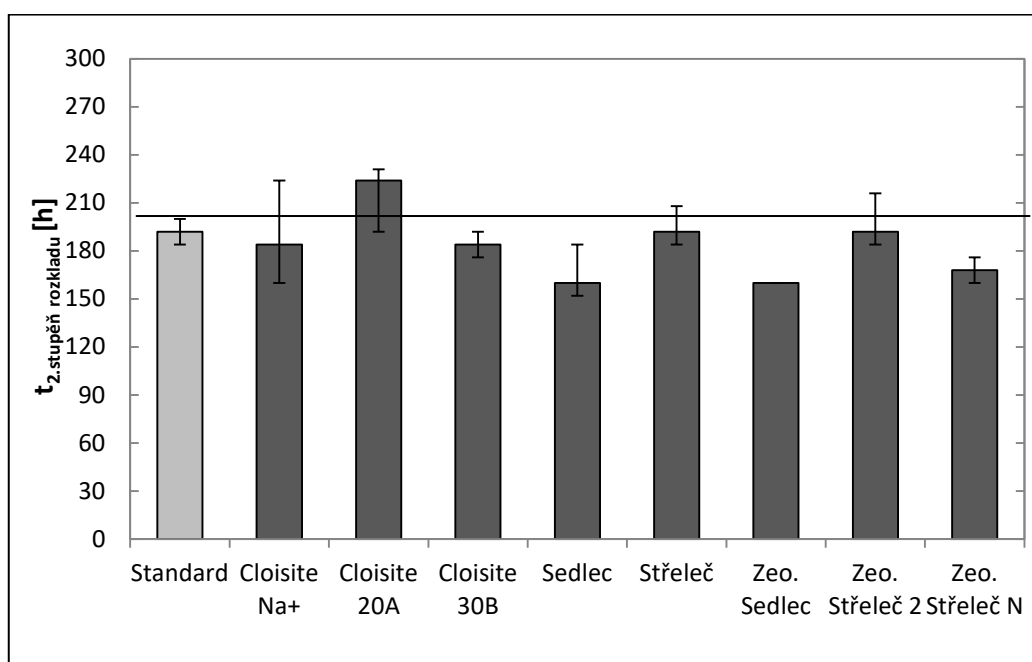


Obrázek 3: Shrnutí výsledků dosažených při biologickém rozkladu směsných fólií na bázi PVA/Jílový minerál/Keratinový hydrolyzáte

Z obrázku 3 je zřejmé, že nejvyšší stupeň rozkladu byl zaznamenán u fólií s nanoplínivem Cloisite® 30B, kdy došlo k rozkladu ~88 %. Vzhledem k tomu, že Cloisite® 30B dle literatury projevuje biocidní

účinky^{18,19}, tak je vysoká úroveň rozkladu směsné fólie s tímto nanoplínivem poměrně překvapivá. Úroveň rozkladu by mohla být ovlivněna přítomností organického modifikátoru, který obsahuje dlouhé uhlovodíkové řetězce (C₁₄-C₁₈), v průběhu experimentu tak mohlo dojít k rozkladu organického podílu tohoto nanojílu. Hodnoty dosažené při rozkladu fólií s plnivy Cloisite[®] Na⁺ a Cloisite[®] 20A jsou přibližně totožné, kdy bylo rozloženo 63 %, respektive 67 %. V průběhu biologického rozkladu nanokompozitních fólií s obsahem kaolínu Sedlece a kaolínu Střelče byla zaznamenána téměř identická hodnota, a to 69 %. U fólií s obsahem zeolitů se nejlépe rozkládala fólie s obsahem Sedleckého zeolitu, kdy došlo k biologickému rozkladu fólie ze 79 %. U dalších dvou fólií s plnivy zeolit Střeleč 2 a zeolit Střeleč N došlo k rozkladu ve stejném rozsahu, kdy bylo rozloženo ~ 67 % vzorku.

Pro průběh biodegradačních křivek byl charakteristický dvoustupňový rozklad. Obvykle dochází v prvním stupni k zahájení biologického rozkladu snadno rozložitelných substrátů, což jsou v tomto případě glycerin a keratinový hydrolyzáte. Lze se také domnívat na základě výsledků předchozích studií, že v druhém stupni dochází k rozkladu již samotného PVA 88-08.



Obrázek 4: Čas zahájení druhého stupně biologického rozkladu směsných fólií

Na obrázku 4 je uveden čas zahájení druhého stupně rozkladu. Je zajímavé, že i když je konečná úroveň rozkladu u směsných fólií nižší, v porovnání se standardem, tak k zahájení rozkladu samotného PVA došlo u většiny fólií dříve. K zahájení druhého stupně rozkladu došlo u většiny kompozitních fólií po 160 – 190 hodinách.

Závěr

Výsledky testů naznačují vliv typu jílu a s tím související distribuce částic v matrici na výsledný stupeň rozkladu fólie, avšak je patrné, že u většiny fólií byl zaznamenán pokles schopnosti biologického rozkladu PVA ve formě směsných fólií. Snížení úrovně rozkladu by mohlo být způsobeno případnou sorpcí PVA na jíl – MMT-Cloisite[®] Na⁺, kdy během technologického postupu výroby fólií mohlo dojít k sorpci jak PVA, tak i keratinového hydrolyzátu, vzhledem k vysoké teplotě (80°C) při přípravě fólií. Jak je známo, tak teplota má významný vliv na průběh a rychlost sorpce. Obecně byl zaznamenán pokles schopnosti biologického rozkladu o 10 % v porovnání se standardem. Výjimkou jsou fólie s obsahem Sedleckého odpadního zeolitu a fólie s komerčně dostupným plnivem Cloisite[®] 30B, avšak zde mohlo dojít v průběhu experimentu ke zkreslení hodnot, z důvodu rozkladu organického modifikátoru tohoto jílového minerálu.

Poděkování

Autoři děkují za finanční podporu internímu grantovému projektu Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně IGA/FT/2017/003.

Seznam symbolů a zkratk

PVA	polyvinylalkohol
MMT	montmorillonit
AK	aktivovaný kal

Literatura

1. OLAD A., Polymer/Clay Nanocomposites. [editor] Reddy Borreddy. *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites*. 22.. 3. 2011, 7, s. 113 – 38, DOI: 10.5772/14464.
2. SAPALIDIS A. A., KATSAROS F. K., KANELLOPOULOS N. K., PVA / Montmorillonite Nanocomposites: Development and Properties. *InTech* [online]. Řecko: 2011, DOI: 10.5772/18217.
3. RAY S. S., BOUSMINAM., Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In Greening the 21st century materials words. *Progress in Materials Science*. Canada: University of Laval, 2005, č. 50, s. 962 – 1079, DOI:10.1016/j.pmatsci.2005.05.002.
4. PLACHÁ D. S., MARTYNKOVÁ G., VALÁŠKOVÁ M., Význam jílu a jílových minerálů v nanotechnologiích. *Chemické listy*. 2011, 104, s. 582 – 84.
5. NEL A., XIA T., MÄDLER L., LI N., Toxic Potential of Materials at the Nanolevel. *Science*. 2006, 311, s. 622 – 27.
6. WEISS Z., KUŽVART M., Jílové minerály: Jejich nanostruktura a využití. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-0868-5.
7. MEYERS, M. A., CHEN P. Y., LIN A. Y. M., SEKI Y., Biological materials: Structure and mechanical properties. *Progress in Materials Science*. 2008, 53, s. 1 – 206, DOI:10.1016/j.pmatsci.2007.05.002.
8. MOKREJŠ, P., KREJČÍ O., ČERMÁK R., SVOBODA P., Optimalizace podmínek enzymové hydrolyzy kuřecího peří. *Chemické listy*. 2013, 107, s. 709 – 12.
9. SINGH, I., KUSHWAHA R. K. S., Keratinases and microbial degradation of Keratin. *Advances in Applied Science Research*. 2015, 6 (2), s. 74 – 82. Dostupné z: <http://www.imedpub.com/articles/keratinases-and-microbial-degradation-of-keratin.pdf>
10. ZOCCOLA, M., ALUIGI A., TONIN C., Characterisation of keratin biomass from butchery and wool industry wastes. *Journal of Molecular Structure*. 2009, 938, DOI:10.1016/j.molstruc.2009.08.036.
11. SPIRIDON, I., M., POPESCU C., BODARLAU R., VASILE C., Enzymatic degradation of some nanocomposites of poly(vinylalcohol) with starch. *Polymer Degradation and Stability*. 2008, č. 93, s. 1884 – 90, DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2008.07.017.
12. SINHA R. S., OKAMOTO M., Biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposites: Open a new dimension for plastics and composites. *Macromolecular Rapid Communications*. 2003, č. 24, s. 815 – 40, DOI: 10.1002/marc.200300008.
13. OKAMOTO K., RAY S. S., OKAMOTO M., New poly(butylenesuccinate)/layered silicate nanocomposites: Effect of organically modified layered silicates on structure, properties, melt rheology and biodegradability, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*.
14. LEE S. R., PARK H. M., LIM H., KANG T., LI X., CHO W. J., HA CH. S., Microstructure, tensile properties and biodegradability of aliphatic polyester/clay nanocomposites. 2002, č. 43, s. 1495 – 500. Dostupné z: <http://www.ecoconceptionpolymercomposites.com/medias/files/ds-eco-materiaux-2010.pdf>

15. DŘÍMAL P., HOFFMANN J., Laboratorní přístroje a postupy: Automatizovaný systém kontinuálního sledování aerobního biologického rozkladu látek ve vodním a půdním prostředí, *Chemické listy*, 2008, č. 102, s. 139 – 47, ISSN 1213-7103.
16. ZHENG X., SU Y., CHEN Y., Acute and Chronic responses of activated sludge viability and performance to Silica nanoparticles. *Environmental Science and Technology*. China: Tongji University, 2012, č. 46, s. 7182 – 88, DOI: 10.1021/es300777b.
17. MALACHOVÁ K., PRAUS P., PAVLÍČKOVÁ Z., TURICOVÁ M., Activity of antibacterial compounds immobilised on montmorillonit. *Applied Clay Science*, 2009, č. 43, s. 364 – 68, DOI:10.1016/j.clay.2008.11.003.
18. HONG S. I., RHIM J. W., Antimicrobial Activity of Organically Modified Nano-Clays. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. American Scientific Publishers, 2008, č. 11, s. 5818 – 24.
19. LIU G., SONG Y., WANG J., ZHUANG H., MA L., LI C., LIU Y., ZHANG J., Effects of nanoclay type on physical and antimicrobial properties of PVOH – based nanocomposite films. *LWT – Food Science and Technology*. Elsevier, 2014, č. 57, s. 562 – 68, DOI:doi.org/10.1016/j.lwt.2014.01.009.

Use of clay minerals to produce biodegradable mixtures based on polyvinyl alcohol and keratin hydrolyzate

Martin JURČA^a, Markéta JULINOVÁ^a, Roman SLAVÍK^a, Pavel MOKREJŠ^b

^a Department of Environmental Protection Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, Czech Republic, e-mail: martenjurca@seznam.cz, julinova@ft.utb.cz, slavik@ft.utb.cz

^b Department of Polymer Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, Czech Republic, e-mail: mokrejs@ft.utb.cz

Summary

In the research, composite PVA films to contain selected types of clay minerals and keratin hydrolyzate were designed. The addition of clay Fillem can also improve the process and user properties of the resulting composite. In the research the Cloisite[®] Na⁺, Cloisite[®] 20A, Cloisite[®] 30B, Kaolin Sedlec 1A, waste Kaolin Strelec and zeolites prepared by synthesis of the waste materials. The blended films were subsequently subjected to biodegradation experiments. The test results indicate the effect of the mineral clay type on the resulting film decomposition.

Keywords: polyvinyl alcohol, composite materials, mineral clay, keratin hydrolyzate

Příprava vodivých kompozitů na bázi termoplastického pojiva, grafitu a sazí

Jan KŘIVČÍK^a, Petr MAZÚR^b, Zdeňka ČERNÁ^c

^a MemBrain, s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem,
e-mail: j.krivcik@membrain.cz

^b ZČU Plzeň, Nové technologie – výzkumné centrum, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň

^c TIU-PLAST, a.s., Práce 657, 277 11 Neratovice

Souhrn

V důsledku rozvíjejících se ekonomik roste poptávka po zdrojích elektrické energie. S tím ale souvisí i otázka rovnoměrného pokrytí elektrické energie v průběhu dne. Tuto problematiku by měly řešit tzv. konvertory elektrické energie v podobě klasických akumulátorů, palivových článků, redoxních průtočných baterií apod. Tato práce má za cíl porovnat přípravu a mechanické vlastnosti vodivých kompozitů na bázi termoplastického pojiva (vysokotekutý polypropylen random kopolymer) a jako vodivých přísad tří typů grafitů (jemný syntetický, hrubý syntetický a přírodní) v kombinaci se třemi typy sazí o různém měrném povrchu. Smyslem práce je nalézt směr vhodné kombinace grafitu a sazí s cílem dosažení co nejlepších vodivostních charakteristik, mechanických vlastností a rovněž i zpracovatelnosti. Pro jednoduchost byly vždy připravovány směsi jednoho typu grafitu a sazí pro dva různé poměry. Tyto nové kompozitní materiály by měly nalézt uplatnění např. jako levné alternativy bipolárních desek. Bylo potvrzeno, že přísady s vysokým měrným povrchem snižují limit maximálního obsahu vodivých složek, čímž mohou negativně ovlivnit výslednou vodivost kompozitu. Na druhou stranu vyztužující charakter jemných částic zvyšuje mechanickou pevnost, avšak na úkor zhoršené zpracovatelnosti a vyšší křehkosti.

Klíčová slova: redoxní průtočné baterie, kompozitní bipolární deska.

Úvod

Bipolární desky jsou jednou ze základních komponent svazků elektrochemických článků průtočných baterií a palivových článků, které se stále více uplatňují ke stacionární a mobilní akumulaci elektrické energie. S ohledem na jejich použití jsou na bipolární desky kladeny značné požadavky jak z pohledu vodivosti, korozivzdornosti, mechanické odolnosti a také snadné zpracovatelnosti a nízké ceny. Jedním z prvních materiálů pro bipolární elektrody byl grafit, který má dobrou vodivost, je lehký a má dostatečnou chemickou odolnost. Jeho nevýhodou je ale vysoká křehkost a komplikovanější výroba, což ho limituje pro velkokapacitní výrobu. Proto jsou hledány alternativy, které by umožnili levnější a snadnější výrobu bipolárních desek. Z těchto důvodů je pozornost zaměřena na kompozitní materiály, jejichž základem je nejčastěji termoplastické pojivo, grafit a saze^{1,2,3}. Pro další zlepšení vlastností se mohou přidávat i grafitová vlákna či uhlíkové nanotrubičky nebo další přísady. Jejich přínos je ale mnohdy diskutabilní s ohledem na již vysoký obsah grafitu a sazí.

Kompozitní materiál se stává vodivým až po překročení tzv. perkolačního prahu, kdy vodivé částice plniva vytvoří kontinuální vodivý kanál⁴. Tento perkolační práh závisí na řadě faktorů, přičemž nejvíce významný je typ, velikost a charakter vodivých částic^{5,6}.

Přestože vodivé saze mají nejvyšší perkolační práh a mají tak velký přínos na vodivost kompozitu, není možné připravit dostatečně vodivé bipolární elektrody pouze se sazemi. Důvodem je limit maximálního obsahu sazí v kompozitu z důvodu vysokého měrného povrchu a vyztužujícího charakteru sazí. Pro dosažení vysoké vodivosti je zapotřebí kombinovat velké a malé částice a tím dosáhnout co největšího zaplnění prostoru s minimálním vlivem na zpracovatelnost².

Tato práce má za cíl porovnat přípravu a mechanické vlastnosti vodivých dvousložkových kompozitů na bázi termoplastického pojiva, grafitu a sazí.

Experimentální část

Materiály

Pro přípravu vodivých kompozitů byl vybrán vysokotekutý polypropylen random kopolymer. Vysoká tekutost by měla být žádoucí s ohledem na možný způsob výroby vstřikováním, jež umožňuje velmi levnou výrobu bez nutnosti následného frézování nebo jiného způsobu tvorby distributorů. Homopolymery a blokové kopolymery mají příliš nízkou tažnost, která by se u vysoce naplněného kompozitu projevila zvýšenou křehkostí. Z tohoto důvodu je dána přednost random kopolymeru.

Jako vodivá plniva byly zvoleny tři typy grafitů a tři typy sazí. Jejich základní vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1. U grafitů byla velikost částic ověřena za pomoci laserového difraktometru Mastersizer 2000E od Malvernu (viz obrázek 1). V případě sazí se jednalo o granulované formy, se kterými je lepší manipulace.

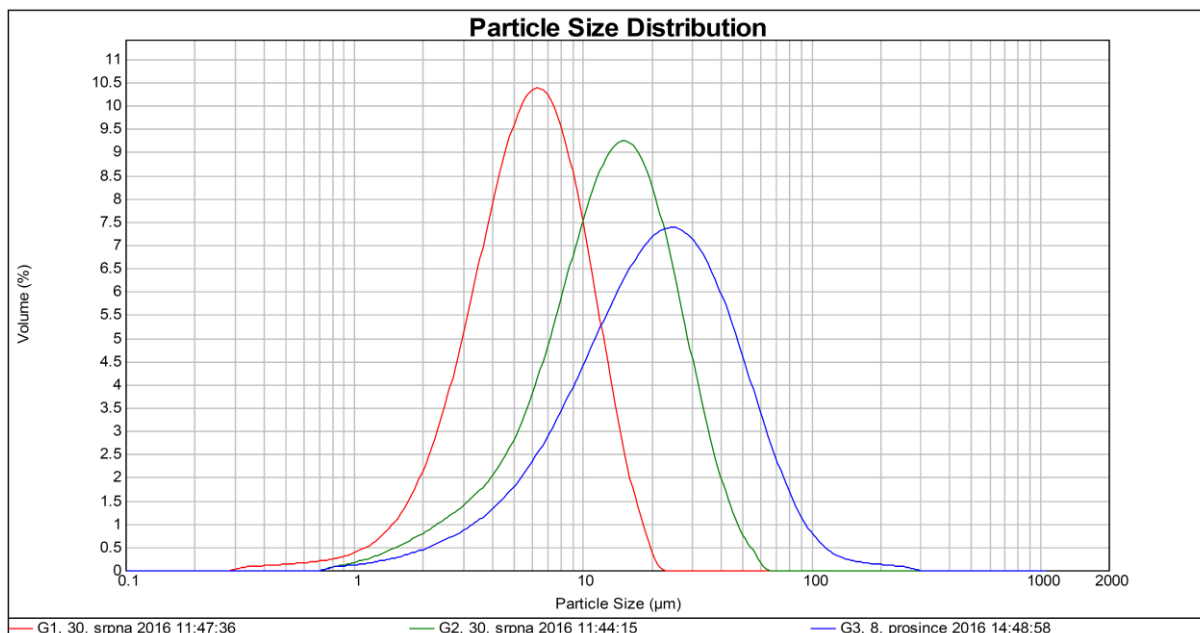
Tabulka 1: Základní údaje použitých grafitů a sazí

Grafit			Saze	
Kódové označení	Původ	Medián velikosti částic ^a (μm)	Kódové označení	Měrný povrch ^b (m^2/g)
G1	Přírodní	5,9	S1	< 500
G2	Přírodní	13,3	S2	< 1000
G3	Syntetický	21,1	S3	> 1500

Legenda:

a – údaje z vlastního měření na Mastersizer 2000E

b – orientační velikost získaná z dat od výrobce nebo článků



Obrázek 1: Distribuce velikosti částic grafitových přísad

Příprava směsí

Do PE pytlů byly namíchány směsi grafitu a sazí v hmotnostním poměru 70:5 pro více naplněný kompozit a 60:10 pro méně naplněný kompozit. Vlastní příprava směsí byla prováděna na dvoušnekovém modulárním systému PTW24/28 PolyLab OS od Thermo Scientific HAAKE při teplotě 200 °C a 120 ot/min. Pomocí gravimetrických dávkovačů byl do první násypky dávkován PP a do druhé směs grafitu a sazí. Výkon dávkování byl upravován s ohledem na různou sypanou hmotnost grafitových směsí tak, aby nedošlo k zahlcení násypky a zároveň, aby nedošlo k překročení maximální tlaku na vytlačovací hlavě, který je 100 bar. Vzhledem k prudké závislosti obsahu grafitu a sazí na viskozitě a tím i vytlačovacího tlaku nebylo možné připravit všechny směsi s požadovaným cílovým obsahem plniv 75, resp. 70 hm%. Proto byl celkový obsah grafitu a sazí snížen na 72 hm.% (pro směsi 70:5) resp. 65 hm.% (pro směsi 60:10). Extrudované struny byly kladeny a chlazeny na pojízdném pásu a po vychlazení granulovány.

Z připraveného granulátu byly na témže zařízení s extruzním modulem Rheomex 19/25 vytlačeny desky o tloušťce cca 1,5 mm a šíři cca 10 cm. Podmínky extruze byly upravovány tak, aby extrudované desky měly co nejlepší kvalitu a požadovanou tloušťku. Rovněž i pořadí extruze směsí bylo voleno dle jejich očekávané viskozity a tedy i rostoucího extruzního tlaku. Proto u nejvíce tekutých směsí byl zvolen mírný teplotní profil cca 180 – 160 °C (počátek šneku – extruzní hlava), zatímco u nejméně tekutých směsí byl teplotní profil navýšen až na 200 – 190 °C. Vyšší teplota na počátku extruderu byla volena z důvodu rychlého natavení směsi, které bylo nezbytné při aplikovaných otáčkách 120 – 200 ot/min. Extrudované desky byly kladeny na pojízdný pás a řezány na délku cca 60 cm pro následné přelisoání. To bylo nezbytné pro dosažení rovnoměrné kvality a komprese materiálu.

V průběhu homogenizace a extruze byly zaznamenávány procesní podmínky, jako je teplota, otáčky extruderu, točivé momenty a tlaky, které byly použity pro vyhodnocení zpracovatelnosti směsí.

Přelisoání bylo prováděno na hydraulickém lise ZHOT60MT od Presshydrauliky za teploty 160 °C, doby předehřevu/lisování 5/5 minut a lisovacím tlaku 25 kg/cm². Před vyjmutím z lisu byly desky vychlazeny na 60 °C při stejném lisovacím tlaku. Lisovány byly vždy 3 desky od stejné směsi vedle sebe.

Charakterizace mechanických vlastností

U přelisoávaných kompozitních desek byly stanoveny mechanické vlastnosti v ohybu na zařízení Tinius Olsen H5KT dle normy EN ISO 178:1993. Pro zkoušky byly z přelisoávaných desek vyfrézovány vzorky o rozměru 4x10 cm. Pro každý směr extruze bylo připraveno nejméně 10 vzorků. Pro ohybovou zkoušku byla nastavena vzdálenost podpěr na 60,9 mm a náběhová rychlost do kontaktu se vzorkem 3 mm/min. Při dosažení síly 0,5 N byla automaticky vynulována pozice a test pokračoval rychlostí 1 mm/min až do prasknutí vzorku. Ze získaných dat byl vyhodnocen ohybový modul (MPa), maximální pevnost ohybem (MPa) a deformace při maximální pevnosti (%).

Výsledky a diskuse

Zpracovatelnost

Při homogenizace směsí bylo nutno přihlídnout k sypané hmotnosti připravených směsí grafitu a sazí. Vzhledem k tomu, že použitý homogenizátor nemá nucené podávání do šneku, má sypaná hmotnost vliv na maximální dávkovací množství. Sypaná hmotnost nebyla konkrétně měřena, ale byla porovnávána na základě množství směsi grafitu a sazí v zásobníku gravimetrického dávkovače. Všechny směsi měly přitom stejnou hmotnost. Nejnížší sypanou hmotnost měli směsi s jemným grafitem G1 a naopak nejvyšší sypanou hmotnost měli směsi s hrubým grafitem G3. Přídavek sazí v granulované formě měl minimální vliv na sypanou hmotnost.

Pro zachování stejné smykové rychlosti byly pro homogenizaci zvoleny konstantní otáčky a přizpůsobován byl dávkovací výkon složek. V případě extruze bylo nutno otáčky upravovat s cílem

dosáhnout dobré kvality extrudovaných desek. U extruze není smyková rychlost tak zásadní jako u homogenizace, kde je výrazně vyšší a především nutná pro kvalitní homogenizaci.

Vzhledem k různému výkonu dávkování složek při homogenizaci a různým otáčkám při extruzi byly hlavní sledované parametry točivý moment a tlak na extruzní hlavě vztaženy právě k těmto parametrům. Tato normalizace je možná jen za předpokladu, kdy točivý moment a tlak úměrně závisí na množství zpracovávané směsi. Normalizace byla provedena dle následujících vztahů, kde Q_{celk} je celkový dávkovací výkon složek v $kg \cdot h^{-1}$,

$$M_{homog}^{norm} = \frac{M_{homog}}{Q_{celk}} [N \cdot kg^{-1} \cdot h] \quad (1)$$

$$P_{homog}^{norm} = \frac{P_{homog}}{Q_{celk}} [bar \cdot kg^{-1} \cdot h] \quad (2)$$

$$M_{extr}^{norm} = \frac{M_{extr}}{ot_{extr}} [N \cdot ot^{-1} \cdot min] \quad (3)$$

$$P_{extr}^{norm} = \frac{P_{extr}}{ot_{extr}} [bar \cdot ot^{-1} \cdot min] \quad (4)$$

Z porovnání normalizovaných točivých momentů a tlaků při homogenizaci a extruzi v tabulce 2 až 5 je zřetelně vidět negativní vliv jemnosti částic na zpracovatelnost. Nejvyšších točivých momentů a tlaků dle předpokladů dosahují směsi jemného grafitu G1 s přidavkem sazí o vysokých měrných površích S2 a S3. Tyto směsi měly zároveň nejnižší dávkovací výkon kolem 1,25 kg/h kvůli velmi nízké sypné hmotnosti grafitových směsí. Naopak nejlépe se zpracovávaly směsi s hrubými grafity G2 a G3 v kombinaci se sazemi s nejmenším měrným povrchem S1. Nejvyššího dávkovacího výkonu až 3 kg/h dosahovaly směsi s hrubým syntetickým grafitem G3 a to se všemi typy sazí.

Tabulka 2: Závislost normalizovaného točivého momentu při homogenizaci na složení směsi

	65 hm. %			72 hm. %		
	G1	G2	G3	G1	G2	G3
S1	19,4	14,1	12,6	20,7	13,0	13,9
S2	26,5	20,3	25,1	25,9	16,4	19,1
S3				28,8	17,6	18,8

Tabulka 3: Závislost normalizovaného tlaku extruzní hlavy při homogenizaci na složení směsi

	65 hm. %			72 hm. %		
	G1	G2	G3	G1	G2	G3
S1	21,5	14,0	11,9	36,8	14,9	15,2
S2	43,1	24,4	34,1	51,6	23,9	24,3
S3				56,0	25,3	24,0

Tabulka 4: Závislost normalizovaného točivého momentu při extruzi na složení směsi

	65 hm. %			72 hm. %		
	G1	G2	G3	G1	G2	G3
S1	0,29	0,20	0,22	0,42	0,25	0,31
S2	0,41	0,35	0,55	0,47	0,32	0,39
S3				0,54	0,33	0,36

Tabulka 5: Závislost normalizovaného tlaku extruzní hlavy při extruzi na složení směsi

	65 hm. %			72 hm. %		
	G1	G2	G3	G1	G2	G3
S1	0,47	0,43	0,49	0,66	0,42	0,53
S2	0,65	0,57	1,11	0,73	0,49	0,66
S3				0,85	0,52	0,61

Charakterizace mechanických vlastností

Výsledky mechanických vlastností z ohybové zkoušky (viz tabulka 6 až 8) zřetelně ukazují zpevňující charakter jemných částic. Nejvyšších modulů a pevností dosahují vzorky s jemným grafitem G1 a sazezi s nejvyšším povrchem S2 a S3. Nicméně rozdíly v mechanických vlastnostech v rámci porovnání jednotlivých skupin lišících se typem grafitu, sazezi nebo koncentrací nejsou nikterak výrazné a pohybují se cca od 10 do 15 %, Prakticky jen u porovnání modulů směsí s rozdílným grafitem dosahují rozdíly cca 20 až 40 %. Ukazuje se tedy, že větší přínos na mechanické vlastnosti má volba grafitu než sazí, což může být dáno výrazně vyšším podílem grafitu. Na druhou stranu výrazně vyšší měrný povrch mají saze, které i přes nižší obsah ve směsi by měli mít výrazně vyšší vyztužující schopnost, což se v tomto případě nepotvrdilo. Příčinou by mohla být i nedostatečná dispergace granulované formy sazí.

S rostoucí pevností kompozitu zároveň klesá jeho maximální deformace, tj. kompozit se stává křehkým. Přestože rozdíl v deformacích jednotlivých směsí dosahuje až 50 %, nemá význam vzhledem k velmi nízkým absolutním hodnotám o nějakém rozdílu hovořit. Maximální deformace všech směsí se pohybují v rozmezí cca 0,5 až 1 %, což znamená vysokou křehkost kompozitu, nicméně tato deformace je pro případné bipolární desky stále dostatečná.

Tabulka 6: Závislost ohybového modulu v MPa na složení směsi v podélném a příčném směru

	Podélný směr						Příčný směr					
	65 hm. %			72 hm. %			65 hm. %			72 hm. %		
	G1	G2	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3
S1	11630	10170	8281	11430	11190	9841	11550	9718	6895	13980	11790	9122
S2	12090	11640	9192	11830	12830	9985	12940	11860	8621	13740	13200	10190
S3				12620	12830	10990				16220	13430	10310

Tabulka 7: Závislost maximální pevnosti v MPa na složení směsi v podélném a příčném směru

	Podélný směr						Příčný směr					
	65 hm. %			72 hm. %			65 hm. %			72 hm. %		
	G1	G2	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3
S1	54,49	47,17	46,41	50,00	51,18	48,70	52,98	46,31	41,77	58,29	50,07	46,57
S2	56,25	53,67	49,65	50,38	56,04	48,38	58,17	53,20	48,11	54,51	54,08	50,22
S3				51,84	55,92	51,75				62,15	54,89	49,88

Tabulka 8: Závislost maximální deformace v % na složení směsi v podélném a příčném směru

	Podélný směr						Příčný směr					
	65 hm. %			72 hm. %			65 hm. %			72 hm. %		
	G1	G2	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3	G1	G2	G3
S1	0,794	0,748	0,950	0,685	0,728	0,757	0,724	0,795	1,010	0,556	0,622	0,783
S2	0,745	0,684	0,812	0,597	0,648	0,671	0,672	0,655	0,816	0,506	0,546	0,696
S3				0,560	0,665	0,656				0,491	0,560	0,682

Závěry

Bylo připraveno celkem 6 kompozitních směsí s celkovým obsahem grafitu a sazí 65 hm. % a 9 směsí s celkovým obsahem grafitu a sazí 72 hm%. Jako pojivo byl použit vstříkovací typ PP random kopolymeru. Nejlépe zpracovatelné byly směsi s hrubým grafitem G3 a sazemi s nejmenším měrným povrchem S1. S klesající velikostí částic grafitu nebo rostoucím měrným povrchem sazí se zpracovatelnost zhoršuje.

Podobný trend mají i mechanické vlastnosti, kde ohybový modul a maximální pevnost kompozitu roste s klesající velikostí částic grafitu a rostoucím měrným povrchem sazí. Naproti tomu deformace, resp. tažnost, klesá.

Přestože nejlépe zpracovatelné směsi mají nejnižší mechanické vlastnosti, jejich výhodou je právě zpracovatelnost umožňující nenáročnou výrobu i složitějších tvarů. Další výhodou je možnost zvýšení celkového obsahu grafitu a sazí pro další zvýšení vodivosti

Poděkování

Tato práce vznikla v rámci projektu LO1418 „Progresivní rozvoj Membránového inovačního centra“ podporovaného programem NPU I Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky, projektu TA04011373 „Pokročilé vodivé kompozitní materiály a výrobky“ a s využitím infrastruktury Membránového inovačního centra (No. CZ 1.05/2.1.00/03.0084).

Literatura

1. A. Heinzl, F. Mahlendorf, and C. Jansen, "Bipolar plates," in Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, C. K. Dyer, T. Moseley, Z. Ogumi, and D. A. Rand, Eds., 810 – 816, Elsevier Science, 2009
2. R. Antunes, M. Oliveira, G. Ett, V. Ett, Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance, Journal of Power Sources 196, 2945 – 2961, 2011
3. B. Cunningham, D. G. Baird, The development of economical bipolar plates for fuel cells, J. Mater. Chem., 2006, Issue 45, 4385 – 4388
4. Q. Yuan, D. Wu, Low percolation threshold and high conductivity in carbon black filled polyethylene and polypropylene composites, Journal of Applied Polymer Science, Volume 115, Issue 6, 3527 – 3534, 2010
5. N. Probst, E. Grivei, Structure and electrical properties of carbon black, Carbon 40, 201 – 205, 2002
6. D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy, Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology, Applied Surface Science 217, 181 – 193, 2003

Preparation of conductive composites based on thermoplastic binder, graphite and carbon black

Jan KŘIVČÍK^a, Petr MAZÚR^b, Zdeňka ČERNÁ^c

^a MemBrain, s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, Czech Republic,
e-mail: j.krivcik@membrain.cz

^b ZČU Plzeň, Nové technologie – výzkumné centrum, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň, Czech Republic,

^c TIU-PLAST, a.s., Práce 657, 277 11 Neratovice, Czech Republic

Summary

As a result of emerging economies, demand for electricity is growing. However, the issue of even electricity coverage during the day is also related to this. This problem should be solved by electrochemical energy convertors such as classical accumulators, fuel cells, redox flow batteries, etc. This work aims to compare the preparation and mechanical properties of conductive composites based on thermoplastic binder (polypropylene random copolymer) and as conductive additives of three types of graphite (fine synthetic, coarse synthetic and natural) in combination with three types of carbon black of different specific surface. The purpose of this work is to find a suitable combination of graphite and carbon black with the aim of achieving the best conductivity characteristics, mechanical properties as well as processability. For simplicity, mixtures of one type of graphite and carbon black have always been prepared for two different ratios. These new composite materials should find use, for example, as a cheap alternative to bipolar plates. It has been proved that high specific surface additives reduce the maximum content of conductive components, thereby adversely affecting the resulting conductivity of the composite. On the other hand, the reinforcing nature of fine particles increases mechanical strength, but at the expense of worse processability and higher brittleness.

Keywords: redox flow battery, graphite bipolar plate.

Adsorpce vzácných plynů z helia

Martin JANÁK, Karel CIAHOTNÝ

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha

e-mail: martin1.janak@vscht.cz, Karel.Ciahotny@vscht.cz

Souhrn

Rostoucí poptávka po energiích ve světě vede k potřebě vytvářet nové zdroje s vyšší účinností a nižším dopadem na životní prostředí. Pokročilé jaderné reaktory mohou být jednou z možností jak udržitelně nahradit fosilní paliva a omezit tak emise oxidu uhličitého a dalších látek znečišťujících ovzduší. Nejdůležitějším cílem IV. generace jaderných reaktorů je bezpečnost, a proto budou kladeny velké nároky na jejich bezpečnostní systémy. Součástí bezpečnostního systému pro budoucí heliem chlazené reaktory by mohl být separační systém pro odstranění radioaktivních vzácných plynů z primárního okruhu. Pro odstranění vzácných plynů z helia byla na VŠCHT v Praze použita adsorpční aparatura. Možnost separace xenonu a kryptonu z helia byla potvrzena za tlaku 40 bar a teplotě 22 °C v adsorbéru. Následně byla separační účinnost zvýšena snížením teploty v adsorbéru na -40 °C. Separace kryptonu probíhala s dostatečnou účinností až při teplotě -75 °C.

Klíčová slova: pokročilé jaderné reaktory, nečistoty v heliu, krypton, xenon, adsorpce

Úvod

S rostoucí světovou populací roste i poptávka po elektrické energii. V současné době je výroba elektrické energie velmi závislá na výrobě z fosilních paliv. Je třeba vzít v úvahu, že fosilní paliva jsou omezeným, neobnovitelným zdrojem energie a že jejich spalování je jedním z největších zdrojů znečištění ovzduší. Kvůli tomu se země Evropské unie zavázaly prostřednictvím různých právních předpisů omezovat závislost výroby elektrické energie z fosilních paliv [1]. Proto je důležité vyvíjet nové energetické zdroje, které budou stabilní, ekonomicky výhodné a s nízkým dopadem na životní prostředí. Vývoj nových jaderných elektráren může být jedna z cest jak vytvořit zdroje stabilní elektrické energie bez spalování fosilních paliv [2]. Dva z šesti konceptů budoucích jaderných reaktorů IV. generace představených Mezinárodním fórem v roce 2002 jsou VHTR (reaktor s velmi vysokou teplotou) a GFR (reaktor pracující na rychlých neutronech chlazený plynem). Jaderné reaktory IV. generace mají být významným pokrokem oproti současným reaktorům III./III+. generace především ve zvýšení bezpečnosti, účinnosti, ekonomičnosti, snížení množství radioaktivních odpadů, s nižším vlivem na životní prostředí a zajištění proti zneužití k výrobě jaderných zbraní. Nicméně komerční využití jaderných reaktorů IV. generace se neočekává dříve než po roce 2030 [3].

Pro plynem chlazené jaderné reaktory příští generace je nutné použít helium jako teponosné medium vzhledem k velmi vysokým pracovním teplotám reaktorů (1000 °C – VHTR, 850 °C – GFR), aby nedocházelo k nežádoucím chemickým reakcím s konstrukčními materiály [4-6].

Helium je inertní plyn, stabilní za vysokých teplot a nereaktivní. Nicméně do chladicího okruhu s heliem se budou dostávat stopová množství nečistot jako H₂, CO, CO₂, CH₄, N₂, O₂, H₂O. Nečistoty se mohou do helia v primárním okruhu dostat například při zavážení nového paliva nebo desorpci z konstrukčních materiálů reaktoru. Nečistoty v heliu mohou vést k sériím chemických reakcí a způsobit korozní poškození komponent reaktoru [7-10]. Tyto nečistoty nejsou radioaktivní a budou separovány v čistícím systému pro primární chladivo [11].

Radioaktivní plyny a těkavé látky vznikající při jaderné reakci (vzácné plyny Xe, Kr, Ar nebo I, Cs) mohou unikat nebo difundovat do primárního chladiva při poškození palivových článků. Proto je vhodné uvažovat o havarijním čistícím systému, který by byl schopný odstranit uvolněné radioaktivní látky z primárního chladiva, které by se mohly do primárního okruhu uvolnit při vzniku mimořádné události (roztěsnění více palivových článků).

Experimentální část

Laboratorní experimenty na VŠCHT v Praze byly zaměřeny na sorpční separaci xenonu a kryptonu jako znečištění helia vzácnými plyny. Jako testovaný adsorpční materiál bylo použito úzce porézní aktivní uhlí. Testy byly provedeny na adsorpční aparatuře sestavené v laboratořích VŠCHT v Praze. K experimentům byla použita pracovní směs plynů o složení: Helium + Krypton ($500 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$) + Xenon ($1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$). Toto složení bylo spočítáno matematickým modelem jako množství, které se může uvolnit do reaktoru při vzniku mimořádné události - roztěsnění většího množství palivových článků.

Adsorbent

Jako adsorbent bylo použito úzceporézní kusové aktivní uhlí ve tvaru nepravidelných kousků o velikosti několika mm vyrobené z kokosových skořápek. Jeho BET povrch byl větší, než $1050 \text{ m}^2 \cdot \text{g}$, nejvíce zastoupené póry byly o velikosti menší než 3.82 nm. Navážky adsorbentu pro jednotlivé pokusy činily cca 4 – 5 g.

Adsorbent byl před měřením aktivován v sušárně po dobu 10 hodin při teplotě $150 \text{ }^\circ\text{C}$, aby se z jeho porézní struktury odstranily látky nasorbované do adsorbentu během jeho skladování (vodní pára a další org. i anorg. plyny a páry). Poté byl adsorbent zvážěn a přesypán za tepla do adsorpční kolony, která byla neprodleně uzavřena a následně připojena do aparatury a byl spuštěn proplach adsorpční kolony heliem po dobu 15 minut za přetlaku 0,1 MPa pro vytěsnění vzduchu vniklého do systému.

Laboratorní aparatura

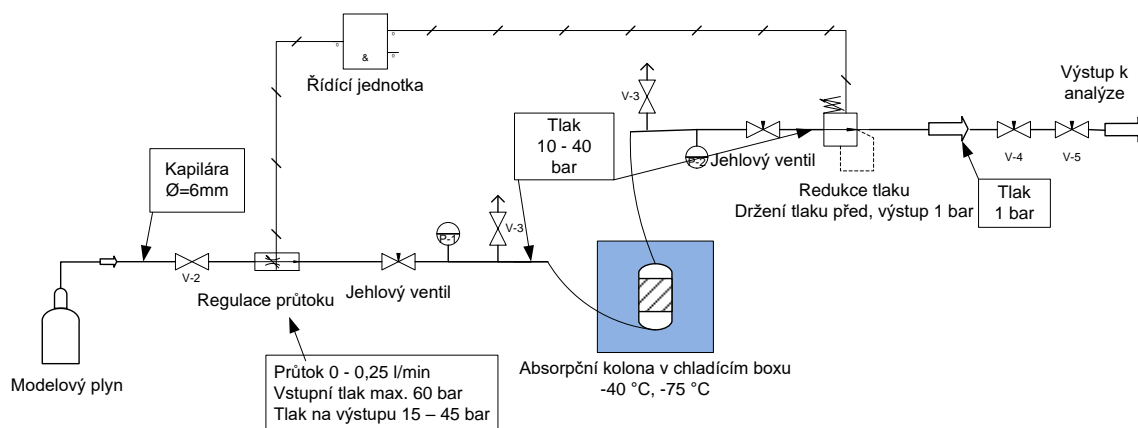
Pro experimenty byla použita laboratorní sorpční aparatura pracující při přetlaku plyné směsi až 4,5 MPa. Experimentální zařízení je umístěno do hliníkové konstrukce. Jednotlivé komponenty aparatury jsou pospojovány nerezovou kapilárou o průměru 6 mm od firmy Swagelok.

Pro experimenty při snížené teplotě byla adsorpční kolona umístěna do chladicího boxu Julabo FP 50 (HC) pomocí flexibilních spojů a nerezových kapilár zajišťujících ponoření adsorbentu a jeho umístění ve správné poloze v chladicí směsi.

Adsorbér byl vyroben z antikorozi oceli ve tvaru válce o vnitřním průměru 21 mm a výšce 150 mm.

Na obrázku 1 je zobrazeno schéma experimentální aparatury s adsorpční kolonou uloženou v chladicím boxu.

Tlak v aparatuře je regulován regulátorem tlaku od firmy Brooks, který umožňuje nastavení tlaku v rozsahu 1,5 – 4,5 MPa; na výstupu ze zařízení je tlak plynu snížen škrtícím jehlovým ventilem na tlak 0,1 MPa. Průtok plyné směsi aparaturou je regulován regulátorem od stejné firmy pracujícím v rozsahu $0 - 25 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Ovládání regulátoru průtoku a regulátoru tlaku je zajištěno digitálním ovládacím panelem od firmy Brooks osazeným displejem.



Obrázek 1: Schéma experimentální aparatury s adsorpční kolonou uloženou v chladicím boxu

Analýza plynné směsi

K analýze byl použit plynový chromatograf od firmy Aglient technologies model 7890B s heliově ionizačním detektorem PDHID model D-3-I-7890. Použitá kolona byla ShinCarbon ST 100/120 o délce 2 m, ID 1 mm, OD 1/16" Silico.

Podmínky experimentu

K měření sorpčních kapacit pro Kr a Xe na vzorcích aktivních uhlí byly použity plynné směsi helium + Kr + Xe připravené v tlakové lahvi. Tlak v aparatuře byl v průběhu experimentů nastaven na 4 MPa, prošlý plyn vystupoval z aparatury za tlaku 0,1 MPa o průtoku 0,52 dm³·min⁻¹ (p = 101,325 kPa, t = 0 °C). Experimenty probíhaly za teplot 22 °C, -40 °C a -75 °C.

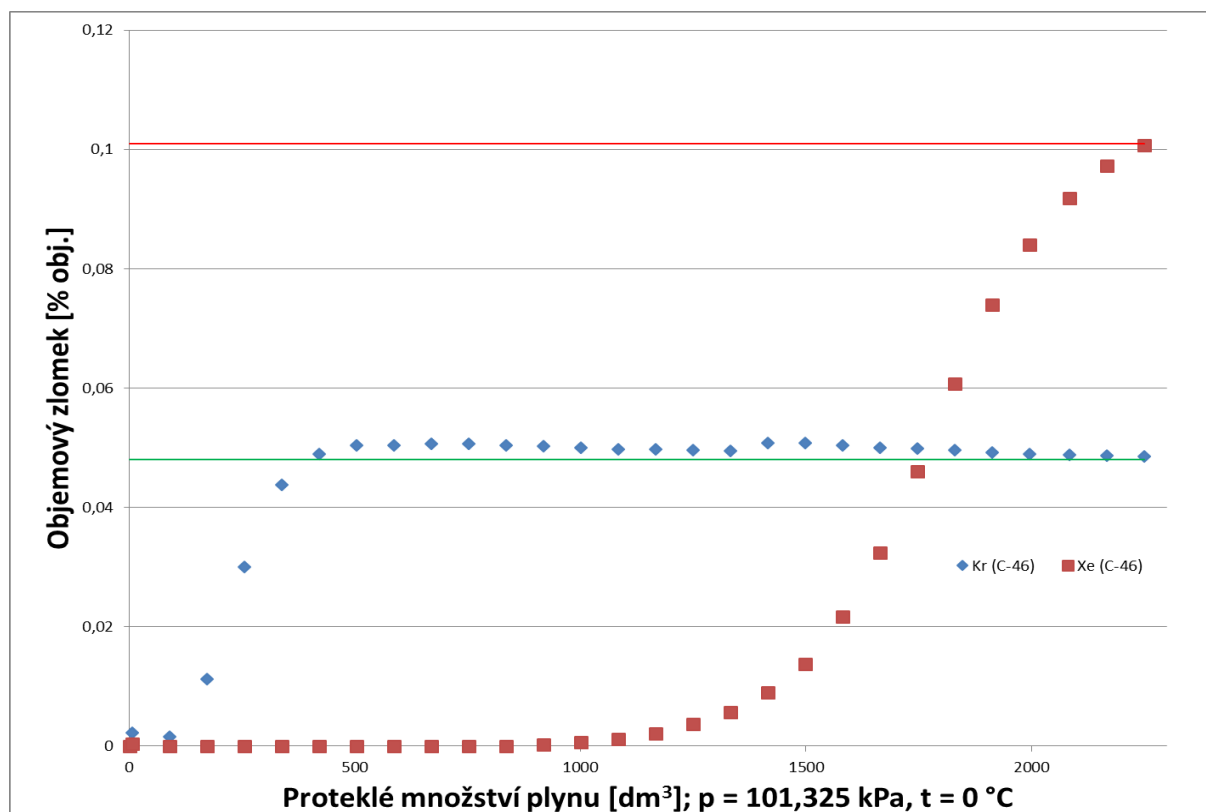
Před vlastním měřením sorpce byla připravená aparatura s adsorbentem proplachována heliem o čistotě 99,9999 % po dobu 15 minut za tlaku 0,1 MPa a při průtoku 0,5 dm³·min⁻¹ pro vytěsnění okolního vzduchu z aparatury. Poté při stálém průplachu heliem bylo spuštěno chlazení. Po dosažení požadované teploty pokračoval průplach heliem po dobu asi 15 minut do ustálení teploty v adsorbéru.

Následně byla aparatura natlakovaná na 4 MPa plynou směsí a tento stav se nechal ustálit po dobu 10 minut. Poté byl započat vlastní experiment za požadovaných podmínek a průtoku modelového plynu adsorpční kolonou. Část plynu vystupujícího z aparatury byla vedena do plynového chromatografu k analýze obsahu Kr a Xe v plynu.

Výsledky a diskuse

První experimenty adsorpce xenonu a kryptonu z helia při teplotě 22 °C a tlaku 40 bar potvrdily separační schopnost těchto látek z helia vybraného úzceporézního aktivního uhlí.

Na obrázku 2 jsou zobrazeny průnikové křivky xenonu a kryptonu při teplotě 22 °C. Na vodorovné ose je zaznamenáno proteklé množství plynu adsorpční kolonou (dm³; p = 101,3 kPa, t = 0 °C) a na svislé ose objemový zlomek sledovaných vzácných plynů (% obj.).

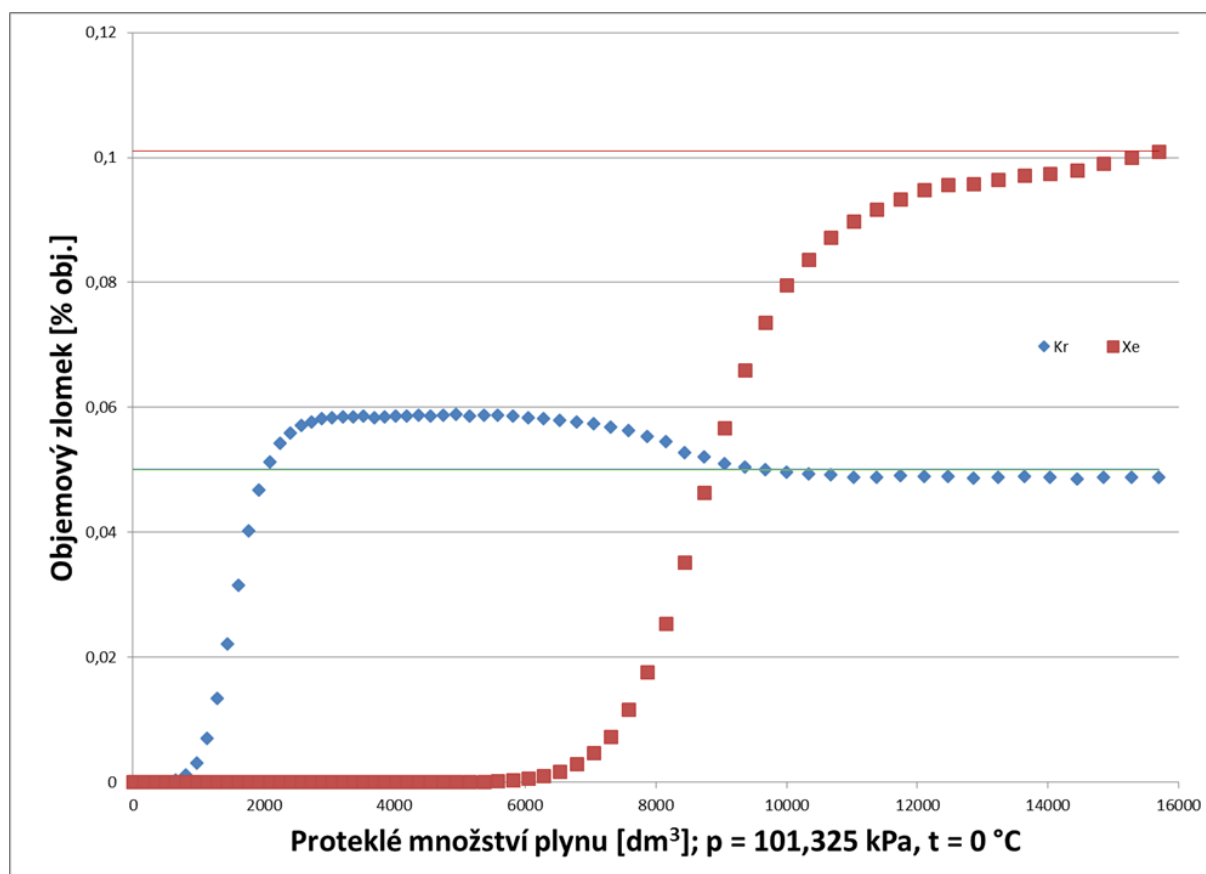


Obrázek 2: Průběh adsorpce při teplotě 22 °C a tlaku 40 bar

Vodorovné čáry značí koncentrace sledovaných složek v plynu v plynné směsi vstupující do adsorbéru: červená barva znázorňuje koncentraci Xe a zelená koncentraci Kr. Průběh průnikových křivek je na obrázcích přepočítán na navážku 100 g adsorbentu. Celková adsorpční kapacita je spočítána do okamžiku dosažení koncentrace sledovaného plynu v plynné směsi na výstupu z adsorbéru odpovídající koncentraci tohoto plynu ve směsi vstupující do adsorbéru.

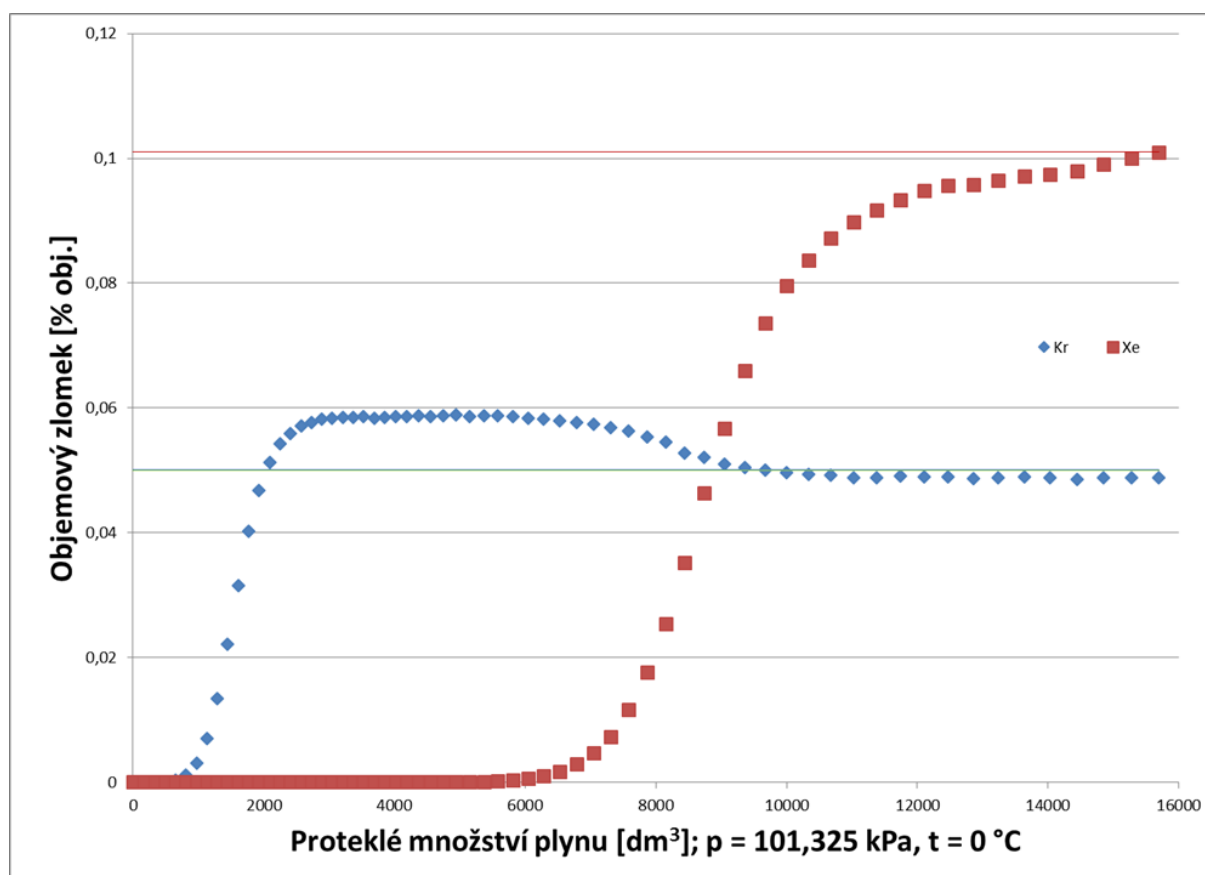
Na obrázku 2 je vidět, že xenon je mnohem lépe sorbován na povrch vybraného úzceporézního aktivního uhlí než krypton. Po zaplnění adsorpčních pórů sorbentu sorbovanými plyny je sorbovaný krypton částečně vytěšňován xenonem a vycházející plyn z adsorbéru obsahuje větší množství kryptonu než na vstupu do adsorbéru. Celková kapacita pro krypton je 0,4 g na 100 g adsorbentu, pro xenon je 10,7 g na 100 g adsorbentu.

Protože celková kapacita pro krypton byla velice nízká, byly provedeny expediční za snížené teploty v adsorbéru. Při teplotě $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlaku 40 bar vykazovalo aktivní uhlí kapacitu 2,6 g na 100 g adsorbentu pro krypton a 43,4 g na 100 g adsorbentu pro xenon. Průběh průnikových křivek při teplotě $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ je znázorněn na obrázku 3.



Obrázek 3: Průběh adsorpce při teplotě $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlaku 40 bar

Navýšení celkové kapacity bylo dosaženo při teplotě $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ a tlaku 40 bar v adsorbéru. Celková kapacita pro krypton za těchto podmínek je 7,8 g na 100 g adsorbentu a pro xenon 76,0 g na 100 g adsorbentu. Za těchto podmínek je již celková kapacita pro krypton dostatečná. Průběh adsorpčních křivek při teplotě $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ je znázorněn na obrázku 4.



Obrázek 4: Průběh adsorpce při teplotě -75 °C a tlaku 40 bar

Závěr

Adsorpční technologie čištění He od Kr a Xe s použitím úzce porézních aktivních uhlí jako adsorbentů se ukázala jako vhodná separační metoda. Snížením teploty v adsorbéru při adsorpci na -40 °C se celková kapacita zvýšila oproti teplotě 22 °C téměř čtyřikrát na 2,6 g na 100 g adsorbentu pro krypton a pro xenon na 43,4 g na 100 g adsorbentu. Celková kapacita pro krypton byla stále nízká, Proto byly provedeny experimenty za nižší teploty -75 °C při tlaku 4 MPa, což jsou podmínky pod mezí suchosti čistého kryptonu (kritický bod kryptonu $t = -63,67\text{ °C}$, $p = 5,525\text{ MPa}$).

Při teplotě -75 °C a tlaku 4 MPa vykazovalo úzceporézní aktivní uhlí sorpční kapacitu pro xenon 76,0 g na 100 g sorbentu a pro krypton 7,8 g na 100 sorbentu. Za těchto podmínek je sorpční kapacita pro xenon velmi vysoká a pro krypton dostatečná pro to, aby zařízení mohlo být využito v technické praxi.

Výsledky provedených experimentů ukázaly, že za laboratorní teploty je adsorpce na aktivním uhlí vhodným separačním procesem pro odstraňování Xe z plynné směsi s He.

Pro krypton je však potřeba snížit teplotu adsorpce pod -70 °C, při které je dosahováno adsorpčních kapacit kolem 8 g na 100 g použitého aktivního uhlí. Tyto adsorpční kapacity jsou dostatečné pro aplikaci technologie v provozní praxi.

Optimálním řešením systému čištění helia pro provozní nasazení je použití dvou adsorbérů za sebou pro oddělený záchyt obou vzácných plynů. V prvním adsorbéru, který by mohl pracovat za laboratorní teploty (příp. pouze mírně snížené teploty) bude docházet k záchytu Xe a druhý adsorbér bude chlazen na nízké teploty adsorpčního lože (pod -70 °C). Tento adsorbér bude určen pro záchyt Kr.

Regeneraci adsorbentu nasyceného Kr nebo Xe bude možné provádět odtlakováním adsorbéru a ohřevem adsorbentu na vysokou teplotu pomocí inertního plynu (např. He) s následnou evakuací ohřátého adsorbentu.

Poděkování

Tyto experimenty byly řešeny za finanční podpory TA ČR číslo: TA04021546, „Vývoj zařízení pro separaci vzácných plynů z helia.“

Literatura

1. Baker, K. and G. Stoker, *Nuclear Power and Energy Policy: The Limits to Governance*. 2015, Palgrave Macmillan.
2. Dulera, I.V. and D.N. Sah, *High temperature reactors*. Journal of Nuclear Materials, 2008. **383**: p. 183 – 188.
3. Abram, T. and S. Ion, *Generation-IV nuclear power: A review of the state of the science*. Energy Policy, 2008. **36**(12): p. 4323 – 4330.
4. Yao, M.S., et al., *The helium purification system of the HTR-10*. Nuclear Engineering and Design, 2002. **218** (1–3): p. 163 – 167.
5. Collins, A.C., B.J. Gliddon, and P.J. Phennah, *HELIUM QUALITY CONTROL AND CIRCUIT PURIFICATION*. Journal Name: pp 105 – 28 of Component Design in High Temperature Reactors Using Helium as a Coolant. London Institution of Mechanical Engineers (1972).; Other Information: From Conference on component design for high temperature reactors using helium as a coolant; London, England (3 May 1972). See CONF-720549. Orig. Receipt Date: 30-JUN-73; Bib. Info. Source: UK (United Kingdom (sent to DOE from)), 1972: p. Medium: X.
6. Flegros, F., K. Liger, and M. Sardin, *He purification system for GENIV nuclear reactor: study of H₂ and CO oxidation on CuO*. 2009.
7. Jan, B., Č. Michal, and M. Josef, *Vysokoteplotní heliová smyčka - Nové experimentální zařízení v ÚJV Řež a.s.* Paliva, 2010. **2**: p. 64 – 70.
8. Miletić, M., et al., *Development of gas cooled reactors and experimental setup of high temperature helium loop for in-pile operation*. Nuclear Engineering and Design, 2014. **276**: p. 87 – 97.
9. Gastaldi, O., et al. *Helium purification*. in *3rd International Topical Meeting on High Temperature Reactor Technology*. 2006. Johannesburg.
10. Liger, K. *Helium chemistry control and monitoring for Gas Cooled Reactors*. [Presentation] 2006 [cited 2016 4.5.]; Available from: <http://www.gedeon.prd.fr/>.
11. Burnette, R.D., et al., *Chemical impurities in the helium coolant at the Peach Bottom HTGR*, in *Gulf General Atomic*. 1971, Philadelphia Electric Company: California.

Adsorption of noble gasses from helium

Martin JANÁK, Karel CIAHOTNÝ

University of Chemistry and Technology, Prague, Technická 5, 166 28 Praha, Czech Republic

e-mail: martin1.janak@vscht.cz, Karel.Ciahotny@vscht.cz

Summary

The growing world population is followed by ever increasing demand of electrical energy. The advanced nuclear reactors could be one option to sustainably replace fossil fuels and reduce carbon dioxide emissions and other air pollutants. The most important objective IVth generation of nuclear reactors is security and therefore will put great demands on their security systems. Part of the safety system for the future helium cooled nuclear reactors could be system for removing radioactive noble gases from primary circuit. The adsorption apparatus was tested at ICT Prague for separation noble gases from helium. The separation ability was confirmed at the pressure 40 bar and temperature 22 °C in adsorption column. The separation ability was increased by degreasing temperature to -40 °C in adsorber. Krypton was sufficiently separated by degreasing temperature to -75 °C.

Key words: advanced nuclear reactors, impurities in helium, krypton, xenon, adsorption

Multicyklické testování hydrotalcitových sloučenin z hlediska sorpce CO₂

Barbora MIKLOVÁ^a, Marek STAF^a, Veronika VRBOVÁ^a, Veronika PODZEMNÁ^b

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

^b Centrum materiálů a nanotechnologií - CEMNAT, Univerzita Pardubice, nám. Čs. legií 565, 530 02 Pardubice

Souhrn

Tento příspěvek se věnuje velmi aktuálnímu tématu snižování emisí oxidu uhličitého do atmosféry. Je zaměřen především na aplikaci syntetických sorbentů na bázi hydrotalcitových sloučenin. Tyto sloučeniny jsou sice z ekonomického hlediska méně výhodné než např. přírodní sorbenty, nicméně při dlouhodobém testování vykazují vcelku uspokojivé sorpční vlastnosti a podstatně vyšší stabilitu. Pro experimentální ověření sorpčních vlastností bylo vybráno několik zástupců hydrotalcitových sloučenin, z nichž část byla dále chemicky modifikována za účelem zvýšení jejich sorpčních kapacit. Experimenty byly prováděny na pěti různých vzorcích hydrotalcitů s využitím metody termogravimetrické analýzy. V průběhu experimentů byla studována stabilita těchto sorbentů, jejich sorpční kapacita a rovněž strukturální změny. Ze získaných výsledků je patrné, že během cyklicky se opakujících kroků kalcinace/karbonatace nedochází k poklesu sorpčních kapacit, což je velká výhoda pro následné praktické využití.

Klíčová slova: záchyt CO₂, termogravimetrie, hydrotalcitové sloučeniny

Úvod

Oxid uhličitý je považován za jeden z hlavních přispěvatelů ke klimatickým změnám. Od prvního systematického měření koncentrace CO₂, které započalo v roce 1958 na observatoři Manua Loa, je patrný nárůst koncentrace diskutovaného plynu. Data pocházející ze zmíněné observatoře ukazují, že v dnešní době se hodnota atmosférického obsahu CO₂ pohybuje lehce nad 400 ppm_{vol.}, což je nejvýše v historii Země. Právě kvůli negativním vlastnostem skleníkových plynů, které ovlivňují s tím spojené globální oteplování, resp. klimatické změny, vzniklo již několik mezinárodních úmluv. Tyto dohody si vzaly za cíl snížit koncentraci CO₂ a dalších látek v ovzduší a tím přispět ke zlepšení nastalé situace. Je třeba připomenout Montrealský protokol, který se řadí mezi první mezinárodní dohody, vypracované k tomuto účelu. Zabýval se snížením všech látek, které mají vliv na narušení ozonové díry. Nicméně látky ze skupin chlorfluorovaných uhlovodíků (CFC), hydrochlorfluorovaných uhlovodíků (HCFC) apod. jsou zároveň významnými skleníkovými plyny. Později následoval Kyotský protokol, navazující na Rámcovou úmluvu OSN o změně klimatu (UNFCCC), jehož cílem je snížit emise CO₂ alespoň o 18 % oproti situaci v roce 1990. Platnost první části Kyotského protokolu vypršela v prosinci roku 2012, ale druhá část je platná až do roku 2020. Jako zatím poslední mezinárodní dohoda byla uzavřena Pařížská dohoda, která je v platnosti od listopadu 2016. Jako jeden z jejich hlavních cílů je udržet nárůst průměrné globální teploty výrazně pod hranicí 2 °C a snaha omezit zvýšení teploty o 1,5 °C oproti hodnotám před průmyslovou revolucí 1. 2. 3. 4. 5.

K dosažení vytyčených cílů výše zmíněných mezinárodních úmluv je ovšem nezbytné najít vhodnou technologii. Jako jedna z možností je uvažován soubor metod, spadajících pod obecnější pojem Carbon Capture and Storage (CCS), neboli záchyt a ukládání oxidu uhličitého. Použití CCS v blízké době se považuje za vhodné řešení, neboť se správnou implementací těchto technologií se dají významně snížit emise CO₂ pocházející z uhelných i plynových elektráren. Dekarbonizace elektráren ve spojení s CCS technologiemi bude patrně hrát klíčovou roli v energetickém sektoru. Vzhledem k určité nestabilitě dodávek energie obnovitelných zdrojů musí být elektrárny (vybavené systémem CCS) i v budoucnu schopny flexibilně krýt zmíněné fluktuace.

Evropská komise předpokládá, že výrobě elektřiny budou dominovat tři způsoby:

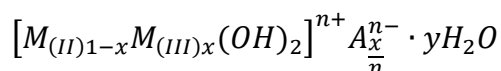
- 1) obnovitelné zdroje s podílem vyrobené elektřiny 59 – 83 %, z čehož je 42 – 65 % nestabilních zdrojů obnovitelné energie,
- 2) užití fosilních paliv se zachytem a ukládáním oxidu uhličitého s podílem 7 – 32 %,
- 3) jaderná energie s podílem 3 – 19 %.

International Energy Agency (IEA) předpovídá ve svých scénářích podobné trendy. Bez ohledu na tvůrce scénáře se poukazuje na fakt, že podrobnosti konstrukčního řešení budou pro jednotlivé oblasti aplikace CCS rozdílné. Nicméně elektrárny s CCS, které budou schopny pracovat flexibilně, se stanou nepostradatelným přínosem pro energetický systém v mnoha zemích.

Obecně se CCS dělí na tři technicky nezávislé kroky: záchyt oxidu uhličitého, jeho přeprava a finální uskladnění, či případné materiálové využití CO₂. Pro záchyt oxidu uhličitého se dají využít v zásadě tři přístupy, a to: pre-combustion, post-combustion a oxy-fuel metody. Pro účely této studie je relevantní se věnovat pouze post-combustion záchytu, neboli odstranění CO₂ ze spalin. Oddělení CO₂ může být dosaženo procesy absorpčními, adsorpčními, nebo technikou membránové separace. Absorpční proces je v současné době hojně testován v pilotních jednotkách. Nejčastěji používané rozpouštědlo je monoethanolamin (MEA). Aminy reagují s oxidem uhličitým za vzniku sloučenin rozpustných ve vodě, díky čemuž je MEA schopný odstranit CO₂ i z proudu s nízkým parciálním tlakem CO₂. Jeho největší nevýhoda je vysoká energetická náročnost, vyplývající z potřeby ohřívat velká množství vody, aby se činidlo mohlo regenerovat. Z tohoto důvodu se výzkum také zaměřuje na zbylé dvě metody, tedy adsorpční a membránový proces.

Základní požadavek na vyvinutí ekonomicky výhodné adsorpční separace je nalézt vhodný adsorbent. Pro posouzení vhodnosti adsorbentu je ověřováno několik klíčových vlastností, jako např.: uspokojivá kapacita, selektivita, životnost a dobrá schopnost regenerace. Pro účely adsorpčního záchytu CO₂ jsou testovány materiály na bázi CaO nebo MgO, aktivované uhlíkaté materiály, zeolity, modifikované oxidy kovů nebo hydrotalcitové sloučeniny.

Právě použití sloučenin na bázi hydrotalcitů (HT) v procesu odstraňování oxidu uhličitého je předmětem této studie. Obecně jsou HT známy také jako vrstevnaté hydroxidy nebo aniontové jíly. Jejich struktura je tvořena pozitivně nabitými vrstvami brucitu (Mg(OH)₂) v oktaedrickém uspořádání, kde ve vrcholech jsou dvojmocné kationty nahrazovány trojmocnými. Přebytek kladného náboje je vyrovnáván anionty a molekulami krystalové vody, vmezežené do prostoru mezi jednotlivými vrstvami. Obecný vzorec HT sloučenin se vyjadřuje takto:



M_(II) značí kationty typu: Mg²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺; M_(III) označuje zastoupení trojmocných kationtů, např.: Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ atd.; Aⁿ⁻ pak představuje anionty, které jsou nejčastěji zastoupeny CO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, OH⁻. Symbol písmena x značí míru zastoupení trojmocných kationtů v hydroxidových vrstvách a je obvykle v rozsahu od 0,17 do 0,33.

Vlastnosti hydrotalcitových sloučenin mohou být optimalizovány několika způsoby. Jedná se o vhodnou kombinaci kationtů a aniontů, změnu molárního poměru M²⁺/M³⁺, nebo změnu podmínek při výrobě (např. změna pH). Hydrotalcitové sloučeniny vykazují o něco málo nižší sorpční kapacitu než jiné modifikované adsorbenty, ale k jejich výhodám patří dobrá a dlouhodobá stabilita a snadná regenerace. Literární zdroje uvádějí možnosti zvýšení sorpční kapacity HT, které se dá dosáhnout impregnací draslíkem, nebo částečnou substitucí hliníku galiem. Při úpravě molárního poměru dle literatury vykazuje nejlepší sorpční vlastnosti poměr Mg:Al rovný 2:1.

Hydrotalcity jsou původem přírodní materiály, nicméně v posledních letech nacházejí stále větší uplatnění v různých hospodářských odvětvích, pro což nejsou přírodní zdroje dostačující a HT jsou tedy vyráběny průmyslově. Tímto způsobem se jich ročně vyprodukuje několik tisíc tun. Díky své vrstevnaté struktuře jsou hojně používány jako prekurzory katalyzátorů. Jejich časté využití jako katalyzátorů je např. při výrobě vodíku pomocí různých procesů. Dále se testují materiály na bázi hydrotalcitů pro parní reformování ethanolu s cílem vyrobit syntézní plyn. Další uvažované uplatnění hydrotalcitových

sloučenin je v oblasti výroby nosičů katalyzátorů, nebo jejich nasazení v roli stabilizátorů polymerů. Pokud se uvažuje jejich použití pro záchyt oxidu uhličitého, děje se tak především díky dobré stabilitě a snadné regeneraci^{13, 14, 15}.

V zásadě se uvádějí dva postupy přípravy syntetických hydrotalcitů. Tyto postupy jsou podrobněji popsány ve studii, kterou publikovali Yang a Kim. Prvním způsobem přípravy je nízko supersaturační metoda, druhým pak vysoká supersaturační metoda. První zmiňovaná metoda je jinými slovy srážení při nízkém přesycení, kdy setrvale kontroluje a koriguje optimální hodnota pH, která se musí pohybovat v rozmezí hodnot 7 až 10. Hydrotalcitové sloučeniny vzniklé touto cestou jsou více krystalické než HT připravené druhou metodou. Vysoká supersaturační metoda se označuje jako srážení při vysokém přesycení. Při této metodě se nesleduje hodnota pH, ale rozhodující jsou jiné pracovní podmínky^{16, 17}. Tato metoda je více popsána v experimentální části, protože byla vybrána pro syntézu HT testovaných pro účely této studie.

Na využití zachyceného CO₂ jsou různé názory. Jedna z variant je jeho skladování, a to buď ve vhodných geologických formacích, ideálně v porézních horninách nebo v oceánech. Předpokládá se, že oxid uhličitý by v hlubokých geologických rezervoárech mohl být skladován až 1 000 let. Jako o možných prostorech se diskutuje např. o vyčerpaných ložiscích ropy a zemního plynu nebo o vytěžených dolech. Nicméně vždy je jisté nebezpečí úniku uloženého CO₂, který by pak měl dopad na lidské zdraví a ekosystém. Takový únik by mohl snížit kvalitu spodních vod, poškodit nerostné suroviny nebo rostliny a zvířata žijící v zemi. S ohledem na riziko vzniku nebezpečných situací by vytvořený rezervoár musel být, co se týče možných úniků dobře monitorován. Jako druhá možnost skladování zachyceného CO₂ přichází v úvahu oceány. Oceány pokrývají více jak 70 % zemského povrchu a se svou průměrnou hloubkou 3 800 metrů, tak tvoří vhodné místo pro skladování. Modely a analýzy ukazují, že v případě správného postupu vstřikováním by CO₂ měl být více jak 100 let izolován od atmosféry. Na druhou stranu jsou také studie ukazující, že přidávání CO₂ do oceánů by mělo negativní dopad na mořské organismy. Především těm z nich, které žijí blízko povrchu oceánů, by to pravděpodobně přineslo problémy v reprodukci, růstu, pohybu, zvýšilo úmrtnost atd.^{18, 19}.

Ačkoli skladování CO₂ je jedna z možných variant, hledají se technologie, kde by se dal oxid uhličitý využít. Velká perspektiva je spatřována ve znovupoužití CO₂ pro různé odvětví průmyslu, což by přineslo i větší podporu Carbon Capture and Storage (CCS) technologiím, resp. Carbon Capture and Utilization (CCU). Otázka vývoje CCU začíná stále více přitahovat pozornost po celém světě, neboť jejím smyslem je přetvářet odpadní emise oxidu uhličitého na cenné produkty (palivo nebo chemické látky) a současně zajišťovat zmírňování klimatických změn. Z tohoto vyplývá, že jedna z předních výhod CCU je opětovné využití CO₂ a přetvoření CCS technologií do ziskové činnosti²⁰.

Již v dnešní době existuje celá řada technologií, které CO₂ využívají, jako např.: v potravinářství, ke zvýšení výtěžnosti ropy, k výrobě oceli a obrábění kovů, v elektronice, při vytvrzování betonu nebo jako chladicí plyn. Při předpokladu zavedení technologií pro odstraňování CO₂ se zvýší jeho množství, které bude třeba zpracovat. Jako možné varianty využití CO₂ je např.: zlepšení regenerace methanu v uhelném loži, použití CO₂ jako kapaliny ve výměnících tepla v geotermálních systémech a tím zvýšení jejich účinnosti, zpracování polymerů, pěstování řas nebo při výrobě elektrické energie v systému zvaném power-to-gas. Tento koncept pracuje na principu přeměny nadbytečné energie na vodík pomocí elektrolýzy. Pro využití zachyceného CO₂ je tu možnost ho upotřebit při chemické reakci s vodíkem za vzniku methanu. Tento koncept může být dobrá příležitost k využití antropogenních emisí CO₂ z CCU technologií a tím snížení koncentrace CO₂ v atmosféře^{21, 22}.

Experimentální část

Materiály a postupy jejich přípravy

Pro testování záchytu oxidu uhličitého byly vybrány hydrotalcitové sloučeniny (HTS). Vzorková základna pro experimentální měření záchytu oxidu uhličitého byla tvořena celkem pěti vzorky HTS. Všechny zde testované materiály byly syntetizovány v laboratoři. Jeden vzorek HT sloučenin byl získán z jiného pracoviště Vysoké školy chemicko-technologické v Praze a vzhledem k tomu, že tento materiál

nebyl určen primárně k testování zachytu CO₂, byl využit jako srovnávací materiál. Daný vzorek byl připraven nízko supersaturační metodou s poměrem Mg:Al rovným 2:1. Ostatní vzorky byly připraveny srážením při vysokém přesycení podle postupu popsaného ve studii publikované autory Yang a Kim, tak aby výsledný molární poměr Mg:Al byl 2:1¹⁶. Postup přípravy byl následující. Nejdříve byly připraveny dva vodné roztoky, použité chemikálie pro jejich přípravu jsou uvedené v tabulka 1. Následně byl roztok 1 po malých dávkách přidáván do roztoku 2 po dobu 20 min a za stálého míchání vznikajícího precipitátu. Vzniklá sraženina se následně nechala krystalizovat 18 hodin opět za stálého míchání a teploty 65 °C. Po uplynutí doby krystalizace byl roztok filtrován a filtrační koláč byl 3× promyt destilovanou vodou, aby došlo k vymytí sodných iontů. Filtrační koláč byl poté vysušen v sušárně při teplotě 100 °C do konstantní hmotnosti. Vysušený materiál byl kalcinován 2 hodiny za teploty 450 °C. Po tomto kroku byl připraven sorbent na bázi hydrotalcitových sloučenin. Výše zmíněná studie od autorů Yang a Kim uvádí, že impregnací HT dojde k navýšení jejich sorpčních vlastností, protože se zvyšuje jejich bazicita. Pro danou studii byla impregnace prováděna mokrou cestou pomocí uhličitanu draselného, tak aby bylo dosaženo 20 %hm. draslíku ve výsledném produktu. Impregnace materiálů probíhala po dokončení kalcinace. Po přidání adekvátního množství K₂CO₃ byl materiál sušen při 100 °C a poté byl kalcinován 8 hodin opět při teplotě 450 °C. Ukončením kalcinace byl vzorek připraven pro analýzy.

Tabulka 1: Chemikálie použité pro přípravu roztoků

Roztok	Použité chemikálie
1	Mg(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O + Al(NO ₃) ₂ · 9H ₂ O
2	NaOH + Na ₂ CO ₃

Charakterizace materiálů

Připravené hydrotalcitové sloučeniny byly podrobeny základní charakterizaci, neboli bylo provedeno stanovení specifického povrchu a distribuce velikosti pórů. K tomuto účelu byl využit přístroj Coulter SA 3100, který je univerzální analyzátor využívaný právě pro měření BET povrchu a k charakterizaci pórů pevných materiálů. Před vlastní analýzou dojde k odplynění při teplotě 150 °C a tím odstranění případných nečistot z povrchu, doba odplynění je tedy silně závislá na čistotě materiálu. Následně dojde k vlastní analýze specifického povrchu, která je realizována prostřednictvím adsorpce dusíku při teplotě 77 K. Během analýzy dochází ke kontinuálnímu záznamu tlaku syté páry dusíku, z čehož je následně matematicky vyhodnocen BET povrch. Analyzátor je konstruován tak, aby jeho vnitřní objem byl co nejmenší, což umožňuje jednak pracovat s malými navážkami tak urychlit dobu analýzy a zvýšit citlivost přístroje²³.

K této základní charakteristice materiálů byla ještě použita další metoda, a to skenovací elektronový mikroskop (SEM). Tato metoda poskytuje možnost zobrazení povrchu vzorku ve vysokém rozlišení a výsledné snímky tak umožňují i vizuální porovnání povrchu sorbentu. K tomuto účelu byl využit elektronový mikroskop Field Emission Scanning Electron Microscope JEOL JSM – 7500F se studenou katodou (výrobce JEOL Ltd., Japonsko).

Termogravimetrická analýza

Sorpční kapacity hydrotalcitových sloučenin byly otestovány pomocí termogravimetrické metody v přístroji typu Navas Instruments TGA-2000. Tento přístroj se používá ke stanovení vlhkosti, popela, těkavých látek, pevně vázaného uhlíku a ke zjištění ztráty žíháním. Přestože je TGA-2000 navržen především pro testování uhlí a koksu, je možnost ho využít prakticky pro jakoukoli aplikaci, a to především takovou, kde se využije nadzvedávání víček umístěných na kelímcích. Základní technické specifikace tohoto přístroje souhrnně uvádí tabulka 2.

Tabulka 2: Základní technické specifikace TGA-2000.

Teplotní rozsah	50 – 1000 °C ± 1 °C
Hmotnost navážky	0,1 – 5 g
Standardní odchylka	0,0002 g
Zesílení	0 – 100 %

Tento typ analyzátoru umožňuje simultánně testovat až devatenáct vzorků²⁴.

Při analýze v TG analyzátoru bylo testováno pět vzorků hydrotalcitových sloučenin, jejichž způsob přípravy je popsán výše. Před spuštěním analýzy se nastaví program pro dané testování. Takové nastavení programu obnáší nastavení odstranění vlhkosti ze vzorků, upravení podmínek pro jednotlivé křivky kalcinace a karbonatace a nastavení chlazení mezi jednotlivými kroky. Odstranění vlhkosti bylo nastaveno do teploty 105 °C a konstantní hmotnosti, teplotní podmínky pro kalcinaci byly 500 °C s teplotní rampou 5 °C/min do konstantní hmotnosti. Po kalcinaci následoval krok chlazení, kdy hydrotalcitové sloučeniny byly ochlazeny na teplotu karbonatace, tedy na teplotu 400 °C. Karbonatační fáze byla nastavena při konstantní teplotě na dobu jedné hodiny. Během měření vlhkosti, kalcinační fáze a chlazení proudil analyzátozem čistý dusík. Karbonatační krok byl testován v atmosféře čistého CO₂.

Rozsah programu, v kterém se nastavují jednotlivé kroky experimentu, neumožňuje nastavení více než dvou po sobě jdoucích kroků kalcinace/karbonatace. Z tohoto důvodu bylo jedno měření složeno pouze ze dvou kalcinačních a karbonatačních kroků, poté následovalo chlazení přístroje na laboratorní teplotu a analýza musela být spuštěna od začátku, opět od prvního kroku, respektive od odstraňování vlhkosti. Každý materiál ze vzorkové základny byl podroben celkem třem nezávislým cyklickým testům sorpce a desorpce. Pro výsledky sorpčních kapacit v každém cyklu byly spočítány variační koeficienty, jejichž hodnota se pohybovala v intervalu 1,97 – 4,74 %.

Výsledky a diskuse

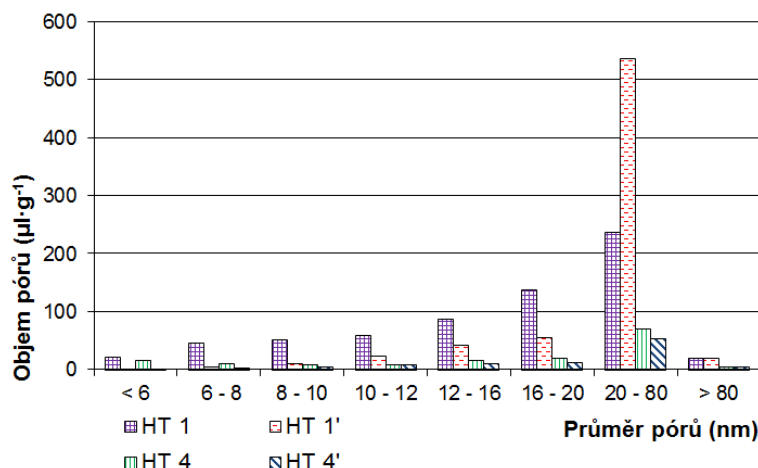
Pro větší přehlednost je zvolená vzorková základna, která byla tvořena pěti hydrotalcitovými sloučeninami uvedena v tabulce 3. V této tabulce je uvedeno jednak označení vzorku, které bylo používáno při vyhodnocování naměřených dat, tak způsob přípravy a případná impregnace sorbentů.

Tabulka 3: Identifikace vzorkové základny.

Označení vzorku	Způsob přípravy	Impregnace K ₂ CO ₃
HT 1	vysoce supersaturační metoda	NE
HT 2	nízko supersaturační metoda	NE
HT 3	vysoce supersaturační metoda	ANO
HT 4	vysoce supersaturační metoda	ANO
HT 5	vysoce supersaturační metoda	ANO

Porozita testovaných sorbentů

Z celkem pěti testovaných sorbentů, byli vybráni dva zástupci. Jeden vzorek, který nebyl impregnován s označením HT 1 a druhý zástupce byl z modifikovaných hydrotalcitů s označením HT 4. U těchto dvou zástupců jsou porovnány hodnoty BET povrchu a objemy pórů v závislosti na jejich distribuci. Ostatní HT sloučeniny dosahovaly podobných hodnot a nejsou tedy pro přehlednost výsledků uvedeny. V grafu níže (obrázek 1) je zobrazena závislost objemu pórů na jejich průměru pro hydrotalcity před započítáním analýzy (HT 1) a po jejich ukončení (HT 1'), tedy po naměření 10 cyklů kalcinace/karbonatace. Z tohoto porovnání bylo zjištěno, že po měření dochází k poklesu objemu pórů. Tento efekt se nicméně neprojeví na poklesu sorpčních kapacit testovaných materiálů.



Obrázek 1: Závislost objemu pórů na průměru pórů

Hodnoty BET povrchu vypočtené na základě naměřené izotermy a celkový objem pórů hydrotalcitů HT 1 a HT 4 uvádí tabulka 4z tohoto porovnání je patrné, že impregnační proces snižuje BET povrch a celkový objem pórů, což způsobuje uhlíčitan draselný, který na povrchu zanáší póry.

Tabulka 4: Porovnání BET povrchu a celkového objemu pórů hydrotalcitů

Označení vzorku	HT 1	HT 1'	HT 4	HT 4'
BET povrch (m ² ·g ⁻¹)	141,43	84,97	25,32	12,09
Celkový objem pórů (μl·g ⁻¹)	663,8	662,4	142	90,20

Při porovnání naměřených dat s výsledky z fluidního lože, které byly předmětem dřívějšího výzkumu²⁷, materiál nevykazuje pokles BET povrchu ani objemu pórů, což je dále potvrzeno i snímky ze SEM analýzy. TG analyzátor na rozdíl od fluidní aparatury udržuje lépe nastavenou teplotu. V předešlém výzkumu docházelo k překročení nastavené teploty kalcinace až o 60 °C, což může mít vliv na lepší desorpci CO₂. V současné fázi výzkumu není ověřeno, co je příčinou poklesu. V rámci dalšího zkoumání se předpokládá se více zaměřit na vliv otěru a teploty kalcinace.

Pro analýzu pomocí SEM byl ze vzorkové základny vybrán hydrotalcit označený jako HT 4, tento sorbent byl impregnován uhlíčitanem draselným. Snímky povrchu pocházejí z testování HT 4 ve fluidním režimu a byly pořízeny před samotným testováním (obrázek 2) a po provedení cyklických testů kalcinace/karbonatace (obrázek 3). Snímky jsou pořízeny ve zvětšení 10⁴×. Ze snímků lze zřetelně pozorovat, že ani po naměření deseti cyklů kalcinace/karbonatace nedochází k žádným projevům destrukce pórů ani viditelné sintrace povrchu materiálu. V důsledku druhého zmíněného jevu se na povrchu částic materiálu vytváří hladká vrstva, pozorovatelná jako zesklotěné plochy s minimálním množstvím pórů.

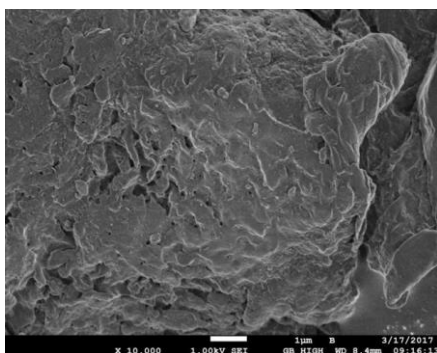
Použitý mikroskop JEOL JSM – 7500F umožňoval v případě vzorků hydrotalcitů pořizovat snímky s dostatečnou ostroť pouze do zvětšení 5.10⁴. Text urní analýza povrchu pomocí SEM nemohla tudíž zodpovědět otázku, jak cyklické opakování sorpcí a desorpcí působí na póry o průměru menším než 10 nm, jež byly pod rozlišením zařízení. Obdobné potíže byly dříve pozorovány i při předcházejících experimentech s jinými nevodivými materiály (na bázi CaO apod.).

Za mikropóry jsou obvykle považovány pouze ty, jejichž průměr je menší než 2 nm. Omezení použité metody SEM bylo částečně kompenzováno analýzou distribuce velikostí pórů pomocí přístroje Coulter SA 3100. I tato metoda však umožňuje vyjádřit toliko sumu objemu pórů o průměru < 6 nm (viz obrázek 1).

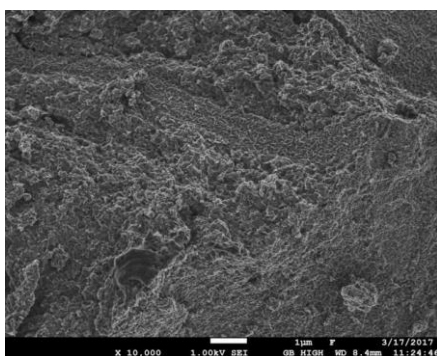
Podíl objemu mikropórů na celkovém objemu pórů lze proto z dostupných hodnot pouze odhadovat, resp. extrapolovat. V rámci celé vzorkové základny se extrapolované hodnoty pohybovaly v intervalu

1 – 3 %. Z hlediska fyzikální adsorpce by takto nízké hodnoty byly jistě problémem. Literární prameny^{13, 16} nicméně, uvádějí, že sorpce CO₂ na hydrotalcitech je založena na kombinaci fyzikální sorpce i chemisorpce. Malé zastoupení mikropórů není proto kritickým parametrem.

Hydrotalcitové sloučeniny se vyznačují spíše rozvrásněným reliéfem s porézní strukturou. Vzhledem k tomu, že HT 4 byl impregnovaný, je jeho povrch ještě pokryt vrstvou vytvořenou impregnačním procesem. Tato vrstva se v průběhu měření rozrušuje a dochází k jejímu popraskání. V důsledku tohoto děje je povrch impregnovaných hydrotalcitových sloučenin více porézní po skončení cyklického testování. HTS tedy nepodléhají sintraci, na což má velký vliv jejich stabilní vrstevnatá struktura a dále také nižší teplota při které se provádí experimenty zachytu oxidu uhličitého.



Obrázek 2: SEM snímek hydrotalcitu před cyklickým testováním



Obrázek 3: SEM snímek hydrotalcitu po cyklickém testování

Stanovení sorpčních vlastností sorbentů

Experimentální stanovení sorpčních vlastností celé vzorkové základny bylo provedeno termogravimetrickou analýzou v přístroji TGA-2000. Celý experiment sestával z deseti cyklů kalcinace/karbonatace. Vzhledem k rozhraní programu bylo možné nastavit kontinuálně pouze dva po sobě následující cykly kalcinace/karbonatace, proto po každém druhém cyklu se začínalo opět odstraněním vlhkosti.

Cílem této studie bylo porovnat, zda dochází k degradaci sorpční kapacity během jednotlivých cyklů kalcinace/karbonatace a jak se mění kinetika těchto sorbentů. Tabulka 5 uvádí změnu hmotnosti v karbonatačním kroku vzorkové základny pro jednotlivé cykly. Hodnoty jsou vztaženy na sušinu a vyjádřeny v hmotnostních procentech. Vztažení výsledných hodnot na sušinu bylo provedeno z toho důvodu, že po každém druhém cyklu bylo měření ukončeno a aparatura byla chlazená na laboratorní teplotu, čímž vznikla delší časová prodleva mezi spuštěním dalšího měření. Tato časová prodleva pak měla vliv na sorbování většího množství vlhkosti ze vzduchu. Další měření bylo poté opět zahájeno od odstranění vlhkosti. Z tabulky je patrné, že dochází k celkem stabilní změně hmotnosti v jednotlivých cyklech. Zástupci neimpregnovaných sorbentů vykazují výrazně nižší hodnoty zachytu oxidu uhličitého, než je tomu u třech impregnovaných sorbentů uhlíčanem draselným. Tento jev potvrzuje tvrzení literárních zdrojů, které uvádějí, že impregnační proces zajistí vyšší sorpční kapacitu hydrotalcitů.

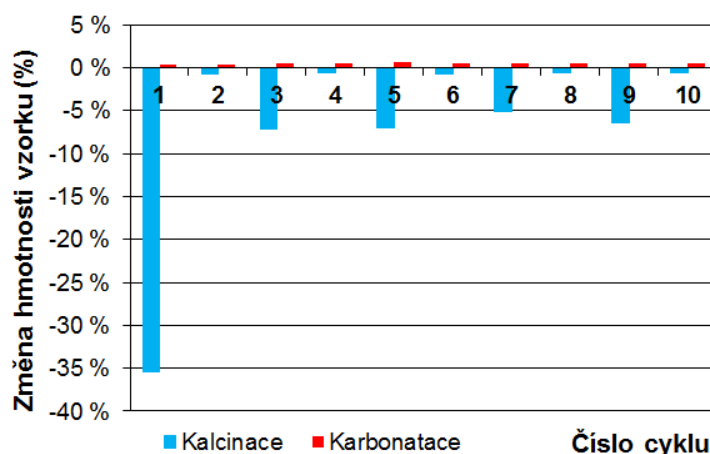
Literaturou doporučený postup impregnace je silně závislý na obtížně identicky reprodukovatelných podmínkách, jedná se především o míchání vysoce zahuštěné suspenze, udržení rovnoměrného rozložení teplot atd. Proto impregnované sorbenty mají rozdílné hodnoty sorpce, neboť záleží na úspěšnosti provedené impregnace. Rozdíl mezi kapacitami u dvou neimpregnovaných hydrotalcitů je způsoben metodou přípravy. HT 1 byl připraven vysoko supersaturační metodou, která dle literárních zdrojů poskytuje vyšší sorpční kapacity na rozdíl od nízko super saturační metody, což je ve shodě s naměřenými hodnotami.

Z naměřených hodnot uvedených v tabulce 5 je pozorovatelná mírná fluktuace zachyceného množství CO₂ v jednotlivých cyklech. Tento jev byl pozorován i u opakovaných měření realizovaných v aparatuře s pevným nebo fluidním ložem, prezentovaných v minulých publikacích. U hydrotalcitových sloučenin se molekuly CO₂ vážou fyzikální sorpcí a chemisorpčním mechanismem²⁵. Reversibilní chemisorpční mechanismus u HT sloučenin má vliv na relativně stabilní hodnoty zachytu CO₂. Ovšem nevratný chemisorpční mechanismus, který se u HT sloučenin také projevuje, způsobuje nevýrazné propady sorpčních kapacit v jednotlivých cyklech karbonatace. Takovéto chování HT sloučenin je popsáno např. ve studii publikované vědci Halabi, de Croon a kol.²⁶

Tabulka 5: Změna hmotnosti pro karbonataci.

Označení vzorku	Číslo cyklu									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
HT 1	0,42 %	0,39 %	0,56 %	0,52 %	0,58 %	0,54 %	0,57 %	0,53 %	0,57 %	0,50 %
HT 2	0,19 %	0,21 %	0,32 %	0,24 %	0,23 %	0,23 %	0,28 %	0,28 %	0,30 %	0,24 %
HT 3	0,64 %	0,62 %	0,62 %	0,55 %	0,59 %	0,57 %	0,59 %	0,56 %	0,59 %	0,54 %
HT 4	0,77 %	0,76 %	0,73 %	0,68 %	0,74 %	0,70 %	0,73 %	0,74 %	0,72 %	0,68 %
HT 5	1,09 %	1,00 %	0,95 %	0,86 %	0,94 %	0,88 %	0,93 %	0,89 %	0,92 %	0,85 %

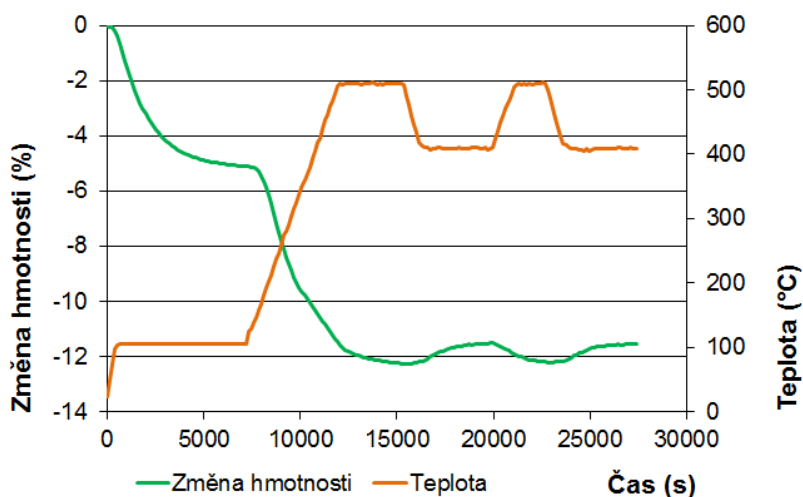
Díky velkému počtu naměřených hodnot byl vybrán jeden zástupce testovaných hydrotalcitů, sorbent HT 1, jehož celý průběh měření je zobrazen na grafu níže (obrázek 4). Sloupcový graf zobrazuje hmotnostní úbytky v kalcinační fázi a hmotnostní nárůsty pro každou karbonatační část. Hodnoty jsou vztaženy na sušinu a vyjádřeny v hmotnostních procentech. V každé liché kalcinaci dochází k uvolnění většího množství hmotnosti. Tento jev je způsoben již zmiňovanou sorpcí vlhkosti, tak především sorpcí CO₂ volně přítomného v okolním ovzduší. K tomuto dochází právě při časových prodlevách mezi jednotlivým měřením.



Obrázek 4: Změna hmotnosti v jednotlivých cyklech; vzorek HT 1

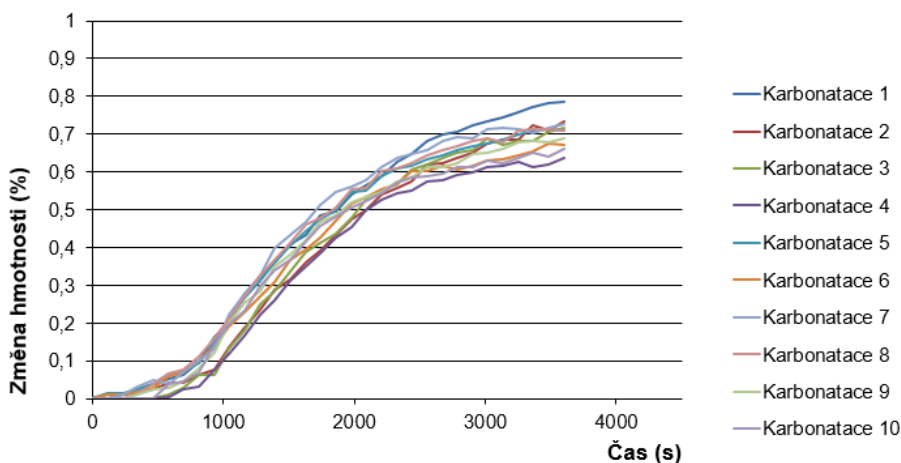
Výzkum zabývající se sorpcí oxidu uhličitého na hydrotalcitech byl již proveden dříve a to ve fluidním režimu. Z těchto měření, publikovaných v periodiku Paliva²⁷, vychází hodnoty záchytu vyšší než pro testování termogravimetrickou metodou. Rozdíl v sorbované hmotnosti je způsoben několika faktory, první faktor je daná metoda. TG metoda slouží primárně k porovnání změn kapacit a porovnání materiálů. Další činitel je typ aparatury, která v případě TG analyzátoru není průtočná, jako je tomu u fluidní aparatury a navíc kelímek, v kterém je vzorek umístěn, neumožňuje tak dobrý průchod plynu vzorkem a nedochází k ořezu materiálu. Navíc jak už bylo zmíněno, kalcinace v TGA byla nastavena na konstantní čas jedné hodiny, zatímco v předešlém výzkumu se čekalo na ustálení hodnot vystupujícího plynu z aparatury.

Při vynesení závislosti změny hmotnosti na teplotě a čase (obrázek 5) je zřetelně vidět, při jakých teplotách dochází k rozkladu. K první ztrátě hmotnosti dochází do teploty 250 °C, kdy dochází k uvolnění vody vázané v mezivrstvách hydrotalcitů, do teploty 105 °C se uvolňuje vlhkost vázaná na povrchu. V rozmezí teplot 250 – 500 °C je uvolňována voda vyskytující se v hydrotalcitech ve formě hydroxylových skupin, které jsou vázány v brucitových vrstvách. Teplota rozkladu vody vázané v hydrotalcitových sloučeninách není závislá na metodě jejich přípravy a z toho plynoucí přítomnosti dvojných kationtů, ale je silně závislá na složení brucitové vrstvy²⁸.



Obrázek 5: Závislost změny hmotnosti na teplotě a čase; vzorek HT 4 cyklus 3 a 4

Vynesení křivek karbonatace (obrázek 6), tedy kroku kdy dochází k záchytu CO₂ lze pozorovat, že dochází k rychlému nárůstu hmotnosti oproti navážce. Největší část záchytu CO₂ se uskutečňuje zhruba během 30 minut, dále dochází k pomalejší sorpci. Z tohoto průběhu karbonatační fáze je možné konstatovat, že jejich kinetika sorpce CO₂ je velmi dobrá. Tohoto trendu může být využito ve fluidním režimu, kde je nezbytná rychlá výměna cirkulujícího materiálu.



Obrázek 6: Porovnání křivek karbonatace, HT 4

K výpočtům změn rychlosti sorpce nebyly používány křivky TGA, ale souběžně prováděná měření průnikových křivek CO₂ v laboratorním fluidním křemenném reaktoru. Protože rychlost procesu je silně ovlivňována mimo jiné prouděním plynu vrstvou sorbentu, byl pro stanovení tohoto parametru zvolen fluidní reaktor. Podmínky se tak více přiblížily uvažovanému reálnému provozu. Vlastní výpočet spočíval ve vyjádření látkového množství CO₂, jenž je vzorkem sorbentu zachycen v průběhu intervalu 5 s. Na rozdíl od kapacity všechny vzorky vykazovaly podobný vývoj rychlosti sorpce v čase. Pro frakci velikostí částic 0,2 – 0,5 mm probíhala sorpce v čase 25 s od zahájení rychlostí v průměru $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Po této krátké počáteční fázi rychlost sorpce začala rychle klesat tak, že 50 s od zahájení měření dosahovala v průměru $4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a za dalších 150 s poklesla na $8,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Pro fluidní režim lze konstatovat, že naplnění efektivně využitelné kapacity je dosaženo do 500 s od zahájení sorpčního procesu.

Závěry

Vzorková základna složená z pěti různých hydrotalcitových sloučenin byla otestována termogravimetrickou analýzou za účelem zjištění sorpční kapacity a možnosti aplikace těchto sorbentů v procesu odstraňování emisí CO₂. Experimentální měření všech sorbentů bylo provedeno shodně v deseti cyklech za stejných podmínek. Testovány byly hydrotalcity, které byly za účelem navýšení sorpční kapacity impregnovány uhličitánem draselným, tak HT kterým nepředcházela tato modifikace, resp. byly ve výchozím stavu. Výsledky naměřených sorpčních kapacit nám poskytují ověření, že vysoko supersaturační metoda přípravy hydrotalcitových sloučenin je vhodnější pro syntézu těchto sorbentů. Dále, že pokud jsou HT sloučeniny podrobeny impregnací, zajistí se tím navýšení jejich sorpčních kapacit v průměru přibližně o jednu třetinu až polovinu. Z vyhodnocených dat lze konstatovat, že nedochází k degradaci sorpčních kapacit v průběhu testování a tedy, že jejich dlouhodobá stabilita je konstantní. Nicméně bylo zjištěno, že hodnoty BET povrchu a objemu pórů po testování TG analyzátozem se snižují. Tento jev nebyl v předešlém výzkumu, kdy byly HT testovány ve fluidní aparatuře, pozorován. Naopak docházelo k navýšení porozity sorbentů. V této fázi výzkumu není zatím zjištěno, co stojí za snížením kapacity testovaných materiálů, nicméně to bude předmětem dalšího zkoumání. Ovšem zjištění tohoto rozkolu výsledků přináší nezbytnost provést dostatečný výzkum o snižování BET povrchu. Většina studií zjišťující sorpční kapacity hydrotalcitů využívá k jejich stanovení pouze TG analyzátozem. Nicméně není možné se spoléhat jen na výsledky získané z tohoto typu analyzátozem neboť v případě aplikace hydrotalcitů v průmyslu se uvažuje zejména nad využitím fluidního zařízení. Z tohoto vyplývá, že musí být provedeny testy těchto materiálů různými postupy, např. právě TGA a současně ve fluidním režimu. Teploty, při kterých dochází k záchytu i desorpci navázaného oxidu uhličitého, jsou v porovnání s např. vápenci výrazně nižší, pohybují se v rozmezí 400 – 500 °C. Nevýhoda těchto materiálů může být spatřována v jejich vyšší pořizovací ceně oproti přírodním materiálům. Ovšem jeden z hlavních přínosů je jejich dobrá kinetika sorpce, díky které se dá uvažovat o jejich aplikaci v zařízení s cirkulujícím fluidním ložem, kde dochází k rychlé cirkulaci materiálu. Z provedených experimentálních měření se dá uvažovat o použití hydrotalcitových sloučenin v procesu odstraňování emisí oxidu uhličitého a to i v průmyslovém měřítku.

Hydrotalcitové sloučeniny jsou synteticky vyráběné sorbenty a jako takové dosahují vyšších pořizovacích nákladů než je tomu u přírodních nebo odpadních materiálů vhodných pro záchyt CO₂. Hydrotalcitové sloučeniny v porovnání s především přírodními materiály dosahují nižších hodnot záchytu, ale mnohem delší provozní životnosti vztažené na počet cyklů kalcinace/karbonatace. Konkrétní data týkající se ekonomického aspektu používání hydrotalcitů jsou předmětem feasibility study, která se provádí pro posuzování konkrétního zařízení. Ekonomická rozvaha se silně odvíjí od kapacitního výkonu a dalších parametrů individuálního bloku energetického zařízení.

Poděkování

Práce byla realizována s finanční podporou poskytnutou IGA VŠCHT (A2_FT0P_2017_006). Autoři příspěvku děkují IGA VŠCHT za finanční prostředky poskytnuté na řešení projektu.

Literatura

1. System Research Laboratory. <http://www.esrl.noaa.gov/> (staženo 4. 10. 2017).
2. Dlugokencky, E. Carbon dioxide – Monthly Averages. Earth System Research Laboratory. <https://www.esrl.noaa.gov> (accessed Sept 11, 2017).
3. The Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer 2015. Ozone Secretariat. <http://ozone.unep.org/> (accessed Dec 03 2015).
4. Kyoto Protocol 2014. United Nations Framework Convention on Climate Change. http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php (accessed Dec 10 2015).
5. *Adoption of the Paris Agreement Draft decision -/21* Paris Climate Change Conference; Ed.; 2015.
6. Mechleri, E.; Lawal, A.; Ramos, A.; Davison, J.; Mac Dowell, N.: Process control strategies for flexible operation of post-combustion CO₂ capture plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2017**, *57*, 14.
7. Figueroa J. D.; Fouth T.; Plasynski S.; Mcllvried H.; Srivastava R. D. Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2008** *2*, 9.
8. Plaza, M. G.; Durán, I.; Rubiera, F.; Pevida, C. Adsorption-based process modelling for post-combustion CO₂ capture. *Energy Procedia* **2017**, *114*, 2353.
9. Samanta, A.; Zao, A.; Shimizu, G. K. H.; Sarkar, P.; Gupta, R. Post-Combustion CO₂ Capture Using Solid Sorbents: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (4), 1438. DOI: 10.1021/ie200686q
10. Querejeta, N.; Plaza, M. G.; Rubiera, F.; Pevida, C.; Avery, T.; Tennisson, S. R. Carbon monoliths in adsorption-based post-combustion CO₂ capture. *EnergyProcedia* **2017**, *114*, 2341.
11. Yong, Z.; Rodrigues, A. E. Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide. *Energy Conversion and Management* **2001**, *43* (2002), 1865.
12. Silva, J. M.; Trujillano, R.; Rives, V.; Soria, M. A.; Madeira, L. M. High temperature CO₂ sorption over modified hydrotalcites. *Chem. Eng. J.* **2017**, *325*, 25.
13. Miguel, C. V.; Trujillano, R.; Rives, V.; Vicente, M. A.; Ferreira, A. F. P.; Rodrigues, A. E.; Mendes, A.; Madeira, L. M. High temperature CO₂ sorption with gallium-substituted and promoted hydrotalcites. *Separation and Purification Technology* **127**, 202 (2014).
14. Sikander, U.; Sufian, S.; Salam, M. A. A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen productionsystems. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42* (31), 19851.
15. de Souza, G.; Ávila, V. C.; Marcílio, N. R.; Perez-Lopez, O. W. Synthesis Gas Production by Steam Reforming of Ethanol over M-Ni-Al Hydrotalcite-type Catalysts; M=Mg, Zn, Mo, Co. *ProcediaEngineering* **2012**, *42*, 1805.
16. Yang, J.; Kim, J. Hydrotalcites for adsorption of CO₂ at high temperature. *Korean J. Chem. Eng.* **23** (1), 77 (2006)
17. Sivasamy, A. et al. Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils. *Chem. Sus. Chem.* 2009, *2*, 278 – 300.
18. How can CO₂ be stored, 2016. Carbon Capture and Storage. <http://www.bgs.ac.uk> (accessed Feb 07, 2016).
19. Metz, B.; Davidson, O.; Coninck, H.; Loos, M.; Meyer, L. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, 1st ed.; Cambridge University Press: Canada, 2005.
20. P. Styring, D. Jansen, H. de Coninck, H. Reith, K. Armstrong Carbon Capture and Utilisation in the Green Economy. Centre for Low Carbon Futures (2011). <http://co2chem.co.uk/wp-content/uploads/2012/06/CCU%20in%20the%20green%20economy%20report.pdf> (accessed Oct 03, 2017).

21. Global CCS Institute; Parsons Brinckerhoff. *Accelerating the Uptake Of CCS: Industrial Use of Captured Carbon Dioxide* [online]; March 2011.
22. Lewandowska-Bernat, A.; Desideri, U. Opportunities of Power-to-Gas technology. *Energy Procedia* **2017**, *105*, 4569 – 4574.
23. Coulter. <http://www.cyto.pur-due.edu/cdroms/cyto2/6/coulter/ss000100.htm> (accessed Oct 5, 2016).
24. Navas Instruments TGA - 2000 Series (Patented) Specifically Designed for Coal and Coke Analysis. Navas Instruments. <http://www.navas-instruments.com/index.htm#> (accessed Oct 02, 2017).
25. Hutson, N.D. & Attwood, B.C. Adsorption (2008) 14: 781. doi:10.1007/s10450-007-9085-6.
26. Halabi, M., H.; de Croon, M., H., J., M.; van der Schaaf, J.; Cobden, P., D.; Schouten, J., C. High capacity potassium-promoted hydrotalcite for CO₂ capture in H₂ production. *International Journal of Hydrogen Energy* 2012, *37* (5), 4516 – 4525.
27. Miklová B.; Staf, M.; Vrbová V.; Jílková, L.; Šnajdrová V.; Podzemná V. Sorpce CO₂ na hydrotalcitech v reaktorech s fluidním a s pevným ložem. *Paliva* 2017, *9* (2), 46.
28. Pérez-Ramírez, J.; Abelló, S. Thermal decomposition of hydrotalcite-like compound studied by a novel tapered element oscillating microbalance (TEOM) Comparison with TGA and DTA. *Thermochim. Acta* **2006**, *444*, 75.

Multicyclic testing of hydrotalcite compounds for capture CO₂

Barbora MIKLOVÁ^a, Marek STAF^a, Veronika VRBOVÁ^a, Veronika PODZEMNÁ^b

^a University of Chemistry and Technology, Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech Republic, e-mail: miklovab@vscht.cz

^b Center of Materials and Nanotechnologies - CEMNAT, University of Pardubice, nám. Čs. legií 565, 530 02 Pardubice, Czech Republic

Summary

This paper deals with the very current topic on decreasing carbon dioxide from the atmosphere. It is mainly focused on the application of synthetic sorbents based on hydrotalcite compounds. These compounds are economically less advantageous than i.e. natural sorbents; however, they provide quite good sorption properties and stability in the long-term testing. For experimental verification of sorption properties, representatives of hydrotalcite compounds were selected, some of them were modified to increase their sorption capacity. The experiments were performed by thermogravimetric analysis on five different hydrotalcites. During the experiments stability of the sorbents, their sorption capacity and structural changes were studied. Obtained results show that there is no decrease of sorption capacity during multi cyclic testing of calcination/carbonation, which is a great advantage for their use.

Keywords: CO₂ capture, thermogravimetric analysis, hydrotalcite compounds

RIZIKA

- POSUZOVÁNÍ A ŘÍZENÍ RIZIK
- PREVENCE ZÁVAŽNÝCH PRŮMYSLOVÝCH HAVÁRIÍ
- ZKUŠENOSTI Z ODSTRAŇOVÁNÍ NÁSLEDKŮ HAVÁRIÍ
- RIZIKA SOUVISEJÍCÍ S NANOMATERIÁLY
- RIZIKA VYPLÝVAJÍCÍ Z NOVÝCH VÝZEV
- BEZPEČNOST A HYGIENA PRÁCE

APROCHEM

- INDIKÁTORY RECYKLOVATELNOSTI A VEŘEJNÉ ZADÁVÁNÍ
- MATERIÁLOVÉ A ENERGETICKÉ VYUŽITÍ ODPADNÍCH MATERIÁLŮ
- VYUŽITÍ RECYKLOVATELNÝCH MATERIÁLŮ NA STAVBÁCH
- CO BY MĚLA OBSAHOVAT POLITIKA DRUHOTNÝCH SUROVIN?
- OBĚHOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ A LCA V PRAXI



**PRŮMYSLOVÁ
EKOLOGIE**

Pořadatel: České ekologické manažerské centrum, z.s., 28. pluku 524/25, 101 00 Praha 10, cemc@cemc.cz, www.cemc.cz

TVIP 2018

TÝDEN VĚDY A INOVACÍ PRO PRAXI
A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

Konference otevírá prostor pro výměnu zkušeností a názorů v oblasti problematiky interakcí lidské společnosti a životního prostředí. Zaměřuje se na výzkum, vývoj a inovace technologií sloužících pro ochranu životního prostředí.

6. - 8. 3. 2018, HUSTOPEČE
WWW.TVIP.CZ

OVZDUŠÍ

- ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH PLYNŮ A SPALIN
- SNIŽOVÁNÍ A MĚŘENÍ EMISÍ
- DOPRAVA A LOKÁLNÍ ZDROJE
- KVALITA OVZDUŠÍ A ZDRAVOTNÍ DOPADY

INOVATIVNÍ
MATERIÁLY
A
TECHNOLOGIE

ODPADOVÉ FÓRUM 2018

VODA

- ČIŠTĚNÍ PRŮMYSLOVÝCH ODPADNÍCH VOD
- ZÍSKÁVÁNÍ CENNÝCH LÁTEK Z ODPADNÍCH VOD
- RECYKLACE VODY
- NAKLÁDÁNÍ S KALY
- KAPALNÉ ODPADY

ODPADY

- SYSTÉMOVÉ OTÁZKY ODPADOVÉHO HOSPODÁŘSTVÍ
- MATERIÁLOVÉ, BIOLOGICKÉ A ENERGETICKÉ VYUŽITÍ
- NEBEZPEČNÉ ODPADY, ODSTRAŇOVÁNÍ ODPADŮ
- SANACE EKOLOGICKÝCH ZÁTĚŽÍ A NÁSLEDKŮ HAVÁRIÍ

Hlavní partneri:



FAKULTA TECHNOLOGIE
OCHRANY PROSTŘEDÍ
VŠCHT PRAHA



VÁŽENÍ PŘÍZNIVCI APLIKOVANÉHO VÝZKUMU,

dovolujeme si Vás pozvat na další ročník **Týdne výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí - TVIP 2018**, který proběhne ve dnech **6. – 8. března 2018** opět v **Hustopečích** u Brna. Letošní TVIP zastřešuje opět tři tematicky specializovaná odborná setkání: konferenci **APROCHEM**, symposium **ODPADOVÉ FÓRUM** a konferenci **PRŮMYSLOVÁ EKOLOGIE**. Hlavní novinkou pro přednášející je zařazení partnerského recenzovaného časopisu **WASTE FORUM** do databáze **SCOPUS**.

APROCHEM 2018

Konference tematicky pokrývá oblast řízení rizik a bezpečnosti. Zaměřuje se zejména **řízení průmyslových rizik a rovněž na rizika při správě regionů, měst a obcí**. Konference odráží význam výzev vyplývajících ze změn ovlivňujících naši společnost v oblasti širokého spektra rizikového managementu (mezinárodní bezpečnostní situace, bezpečnost kritické infrastruktury v souvislosti s uplatňováním nových technologií, rozšiřováním energetického mixu o alternativní zdroje energie, změnami klimatu atd.).

RIZIKOVÝ MANAGEMENT A PREVENCE A ODSTRAŇOVÁNÍ HAVÁRIÍ

<ul style="list-style-type: none"><input type="checkbox"/> Posuzování a řízení rizik<input type="checkbox"/> Prevence závažných průmyslových havárií<input type="checkbox"/> Zkušenosti z odstraňování následků havárií<input type="checkbox"/> Rizika při nakládání s chemickými látkami a přípravky	<ul style="list-style-type: none"><input type="checkbox"/> Rizika související s nanomateriály (např.ve vztahu k potravinám)<input type="checkbox"/> Rizika vyplývající z nových výzev (změna klimatu, nástup chytrých technologií, využití alternativních zdrojů energie a dopady geopolitických změn)<input type="checkbox"/> Bezpečnost a hygiena práce
--	---

ODPADOVÉ FÓRUM 2018

13. ročník symposia, jehož plný název je „Výsledky výzkumu a vývoje pro průmyslovou a komunální ekologii“, pokračuje ve svém rozšířeném záběru na celou oblast průmyslové a komunální ekologie. Znamená to, že vedle příspěvků z oblasti odpadového hospodářství a sanací ekologických zátěží mají zde prostor i témata související s vodním hospodářstvím a emisemi škodlivých látek do ovzduší. Letos navíc v souvislosti s přípravami na přechod k oběhovému hospodářství přibyla oblast **Nové materiály a inovační technologie pro životní prostředí**.

VODA <ul style="list-style-type: none"><input type="checkbox"/> Čištění průmyslových odpadních vod<input type="checkbox"/> Získávání cenných látek z odpadních vod<input type="checkbox"/> Recyklace vody<input type="checkbox"/> Nakládání s kaly, kapalnými odpady	OVZDUŠÍ <ul style="list-style-type: none"><input type="checkbox"/> Čištění odpadních plynů a spalin<input type="checkbox"/> Snižování a měření emisí<input type="checkbox"/> Doprava a lokální zdroje<input type="checkbox"/> Kvalita ovzduší a zdravotní dopady znečištění ovzduší
ODPADY <ul style="list-style-type: none"><input type="checkbox"/> Systémové otázky odpadového hospodářství<input type="checkbox"/> Materiálové, biologické a energetické využití<input type="checkbox"/> Nebezpečné odpady, odstraňování odpadů<input type="checkbox"/> Sanace ekologických zátěží a následků havárií	NOVÉ MATERIÁLY A INOVAČNÍ TECHNOLOGIE <ul style="list-style-type: none"><input type="checkbox"/> Inovativní technologické postupy a inovativní technologie<input type="checkbox"/> Nové materiály a jejich aplikace (bio- a nanomateriály)

PRŮMYSLOVÁ EKOLOGIE 2018

Konference Průmyslová ekologie již po šesté otevírá prostor pro výměnu zkušeností a názorů v oblasti problematiky interakcí lidské společnosti a životního prostředí. Průmyslová ekologie není zaměřena na úzký segment problematiky, ale snaží se chápat jednotlivá opatření v širších souvislostech a návaznostech. Z tohoto důvodu je jedním ze základních cílů průmyslové ekologie uvádět v život principy oběhového hospodářství, aplikovat posuzování životních cyklů produktů a služeb, ekodesign a další technologické, ekonomické či procesní nástroje snižování nežádoucích dopadů lidských činností na životní prostředí.

OBĚHOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ – OCHRANA ZDROJŮ A VYUŽITÍ ODPADŮ

<ul style="list-style-type: none"><input type="checkbox"/> Indikátory recyklovatelnosti a veřejné zadávání<input type="checkbox"/> Materiálové a energetické využití odpadních materiálů	<ul style="list-style-type: none"><input type="checkbox"/> Využití recyklovatelných materiálů na stavbách<input type="checkbox"/> Co by měla obsahovat politika druhotných surovin?<input type="checkbox"/> Oběhové hospodářství a LCA v praxi
---	--

KLÍČOVÉ TERMÍNY**CENY VLOŽNÉHO**

Přihlášky příspěvků	15. 1. 2018	Plné vložné	3 950 Kč
Zaslání plných textů do sborníku	15. 2. 2018	Dvoudenní vložné	3 450 Kč
Přihlášky účasti	15. 2. 2018	Jednodenní vložné	2 950 Kč
Termín konání	6. – 8. 3. 2018		

OHLÉDNUTÍ ZA POSLEDNÍM ROČNÍKEM

Počet účastníků	180
Počet přednášek	75
Počet vývěsek	16

PŘIHLÁŠKY PŘÍSPĚVKŮ A PREZENTACE PŘEDNÁŠEK

Příspěvky na TVIP mohou mít povahu přednášky v odborné sekci (15 min. přednáška a 5 min. diskuse) nebo vývěsky. Vývěsky mohou být až do formátu A0 na výšku, větší rozměry je třeba konzultovat s pořadatelem.

Termín přihlášek příspěvků je **15. 1. 2018**. Přihlášky je možné zasílat výhradně prostřednictvím elektronického formuláře na www.tvip.cz. Pořadatel potvrzuje přijetí přihlášky a vyhrazuje právo konečného rozhodnutí o přijetí příspěvku, formě jeho prezentace a zařazení do konkrétní sekce a programu.

Po uvedeném datu je možno přihlásit příspěvek buď po výzvě přípravného výboru, nebo do naplnění kapacity (sestavení konečného programu). Jednací jazyk je čeština a slovenština. Zahraniční přednášející (i posluchači) jsou vítáni, ale tlumočení nezajišťujeme. Komerční prezentace na konferenci je možná, více na www.tvip.cz.

PLNÉ TEXTY PŘEDNÁŠEK

Autory všech příspěvků, přednášek i vývěsek žádáme o včasné předání konečného, graficky upraveného plného textu příspěvku v elektronické podobě v MS Word nejpozději do **15. 2. 2018**. Požadavky na grafickou úpravu textů do sborníku jsou uvedeny na internetových stránkách TVIP, kde je rovněž i vzorová šablona pro psaní textů. Sborník TVIP je vydáván v elektronické formě na CD-ROM s označením ISBN.

PUBLIKACE VE WASTE FORUM

Časopis byl v roce 2017 úspěšně zařazen do databáze SCOPUS. V ceně vložného je zahrnut publikační poplatek v případě zájmu o publikaci příspěvku v časopisu WASTE FORUM. Tento zájem může autor projevit v poznámce Přihlášky příspěvku nebo později e-mailem na adresu prochazka@cemc.cz. Plné texty těchto příspěvků budou podrobeny řádnému recenznímu řízení. Podrobné požadavky na grafickou úpravu textů jsou na stránkách www.wasteforum.cz v sekci Pro autory.

PŘÍHLÁŠKY ÚČASTI

K účasti na TVIP se přihlašuje prostřednictvím formuláře na www.tvip.cz. Jeho součástí je i specifikace objednaného ubytování a rozsahu stravování. Bližší informace na stránkách internetu. **Termín pro přihlášení je 15. 2. 2018.** K účasti se přihlašují i autoři příspěvků (a platí vložné), přednášky nejsou honorované. Za neodpřednášenou přednášku či za nevystavený poster fakturujeme poplatek 1000 Kč za zařazení příspěvku do programu a uveřejnění textu ve sborníku.

DRUHÝ CIRKULÁŘ A DALŠÍ INFORMACE

Druhý cirkulář s předběžným programem bude rozeslán počátkem února. Veškeré, průběžně aktualizované informace k TVIP naleznete na internetových stránkách www.tvip.cz. Konkrétní dotazy a připomínky adresujte buď na níže uvedené garanty nebo na společnou adresu tvip@cemc.cz.

HLAVNÍ PARTNEŘI: EPS BIOTECHNOLOGY, VŠCHT V PRAZE, WASTEN, ČAOBH

ODBORNÍ PARTNEŘI:

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ❑ Akademie věd ČR – Ústav chemických procesů ❑ Asio, a.s. ❑ ASIS CZ ❑ Asociace výzkumných organizací ❑ České vysoké učení technické v Praze – Ústav procesní a zpracovatelské techniky ❑ Česká asociace oběhového hospodářství ❑ Ekosystem s.r.o. ❑ Synthomer, a.s. ❑ Svaz chemického průmyslu ČR ❑ RISCO Consulting ❑ Univerzita Karlova v Praze – Ústav pro životní prostředí ❑ Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem – Katedra technických věd | <ul style="list-style-type: none"> ❑ Univerzita Mateje Bela v Banskej Bystrici – Katedra životného prostredia ❑ Univerzita obrany ❑ Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně – Ústav inženýrství ochrany životního prostředí ❑ Vysoké učení technické v Brně – Centrum materiálového výzkumu ❑ Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava – Institut environmentálního inženýrství ❑ Vysoká škola chemicko-technologická v Praze – Fakulta technologie ochrany prostředí ❑ Výzkumný ústav bezpečnosti práce ❑ Žilinská univerzita v Žiline – Fakulta bezpečnostního inžinierstva |
|---|---|

ZÁŠTITY

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ❑ Asociace malých a středních podniků a živnostníků ČR ❑ Generální ředitel HZS ČR – brig. gen. Ing. Drahošlav Ryba | <ul style="list-style-type: none"> ❑ Ministerstvo průmyslu a obchodu ❑ Ministerstvo životního prostředí ❑ MVDr. Pavel Bělobrádek, Ph.D., MPA – místopředseda vlády pro vědu, výzkum a inovace |
|---|--|

MEDIÁLNÍ PARTNEŘI

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ❑ BOZP Info – www.bozpinfo.cz ❑ CHEMMAGAZÍN – www.chemmagazin.cz ❑ Odpadové fórum – www.odpadoveforum.cz ❑ Odpady-portal SK – www.odpady-portal.sk | <ul style="list-style-type: none"> ❑ JOSRA – www.vubp.cz/josra ❑ Třetí Ruka – www.tretiruka.cz ❑ Waste Forum – www.wasteforum.cz |
|--|---|

POŘADATEL

České ekologické manažerské centrum, z.s.
28. pluku 524/25, Praha 10, PSČ 101 00
www.tvip.cz, tvip@cemc.cz
Tel.: (+420) 274 784 447
IČO: 45249741, DIČ: CZ45249741
Číslo účtu: 27534061/0100

KONTAKTY

- ❑ Ing. Vladimír Študent, hlavní garant – studentv@cemc.cz
- ❑ Ing. Ondřej Procházka, CSc., programový garant OF – prochazka@cemc.cz
- ❑ Ing. Jiří Študent, programový garant AP – student@cemc.cz
- ❑ doc. Ing. Vladimír Kočí, Ph.D., MBA, programový garant PE – Vlad.Koci@vscht.cz