



VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE

SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ z SVK 2024 na FTOP

EDITORI

doc. RNDr. Jana Říhová Ambrožová, Ph.D.

Ing. Veronika Kyselová, Ph.D.

PRAHA 2025



VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE

SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ z SVK 2024 na FTOP

EDITOŘI

doc. RNDr. Jana Říhová Ambrožová, Ph.D.

Ing. Veronika Kyselová, Ph.D.

PRAHA 2025

Sborník byl vydán u příležitosti Studentské vědecké konference (SVK) konané dne 28. 11. 2024 na Fakultě technologie ochrany prostředí (FTOP).

Všechny prezentované vědecké práce studentů jsou součástí tohoto sborníku.

Na sestavení sborníku se podíleli ústavní koordinátoři SVK na FTOP:

Ústav 217 – doc. RNDr. Jana Říhová Ambrožová, Ph.D. (jana.ambrozova@vscht.cz)

Ústav 218 – Ing. Hana Juklíčková (hana.juklickova@vscht.cz)

Ústav 228 – Ing. Veronika Kyselová, Ph.D. (veronika.kyselova@vscht.cz)

Ústav 240 – Ing. Veronika Rippelová, Ph.D. (veronika.rippelova@vscht.cz)

Ústav 241 – Ing. Eliška Purkarová, Ph.D. (eliska.purkarova@vscht.cz)

Za obsah článků odpovídají jejich autoři a spoluautoři, nikoliv vydavatel.

© VŠCHT Praha, 2025

ISBN 978-80-7592-275-5 (pdf)

ISBN 978-80-7592-274-8 (brož.)

STUDUJ ŽIVLY STUDUJ FTOP

BAKALÁŘSKÉ STUDIUM

- Energie a paliva
- Ekotoxikologie a environmentální analýza
 - Omezování klimatických změn
- Udržitelná mobilita – Energie a materiály
 - Voda a prostředí



STUDUJ ŽIVLY STUDUJ FTOP

MAGISTERSKÉ STUDIUM

- Energie a paliva
 - *Chemické technologie v energetice*
 - *Inženýrství a chemie paliv*
- Environmentální inženýrství
 - Technologie vody
- Udržitelnost a oběhové hospodářství



#studujzivly



OBSAH**Ústav technologie vody a prostředí**

Tereza Wasniowska:	7
<i>Problematika chlorace spojená s pikofytoplanktonními organismy a jejich výskytem ve vodárenské infrastruktuře</i>	
Eliška Kubová:	9
<i>Eroze plastových filtračních materiálů pro jezírkovou techniku</i>	
Eva Svárovská:	11
<i>Eliminace a snížení počtu mikrobiologických ukazatelů z chladících vod za použití dezinfekčních technologií</i>	
Tomáš Zetek:	13
<i>Využití přечиštěných šedých vod v pračkách</i>	
Vojtěch Kazda:	15
<i>Recyklace fosforu z kalové vody ve formě vhodné pro zemědělské využití</i>	
Jakub Sochor:	17
<i>Možnosti využití ionizujícího záření při řešení problematiky degradace genů antibiotické rezistence ve vodách</i>	

Ústav energetiky

Šimon Veselý:	19
<i>Korozní odolnost slitin v prostředí vysokých koncentrací chloridů</i>	
Adéla Plachá:	21
<i>Laboratorní příprava kompozitních sorbentů pro odstraňování oxoaniontů selenu</i>	
Irina Episheva:	23
<i>Korozní odolnost oceli Eurofer v prostředí HLM</i>	
Ondřej Michal:	25
<i>Možnosti využití 3D tištěných komponentů v energetice</i>	
Vojtěch Fiala:	27
<i>Energetické vlastnosti peletovaného tuhého alternativního paliva</i>	
Stella Špirochová:	29
<i>Vyluhovatelnost fosforu z čistírenského kalu a produktu jeho pyrolýzního zpracování</i>	
Jakub Bernad:	31
<i>Řízení velmi nízkých koncentrací rozpuštěného kyslíku ve vodných roztocích</i>	
Alexander Kollmann:	33
<i>Reparace elektrodialyzního modulu a jeho implementace do EDI aparatury</i>	
Eva Bažantová:	35
<i>Studium kinetiky koroze slitiny 800H v superkritické vodě</i>	
Viachaslau Radzeuski:	37
<i>Stanovení korozní rychlosti austenitické oceli 310S v superkritické vodě gravimetrickými metodami: Porovnání hmotnostních přírůstků a úbytků</i>	

Ústav udržitelných paliv a zelené chemie

Elnur Asadullayev:	39
<i>Formulace nízkoaromatického automobilového benzínu</i>	
Nikola Dejlová:	41
<i>Vznik a likvidace odplynů v rafineriích a petrochemických provozech</i>	
Anastasiia Deriugina	43
<i>Souvislost mezi energetickým obsahem petrolejové frakce a technologickým původem</i>	
Jan Drábek:	45
<i>Separace CO₂ z ovzduší metodou adsorpce</i>	
Matěj Mašín:	47
<i>Příměs vodíku k zemnímu plynu jako cesta k částečné dekarbonizaci</i>	
Vojtěch Mohelník:	49
<i>Problematika analýzy dřevní štěpky</i>	

Keren Nderitu:	51
<i>Influence of synthesis parameters on the dispersion of copper in copper-based catalysts</i>	
Norman Sihel'a:	53
<i>Porovnanie výsledkov stanovenia obsahu aromátov vo frakciách leteckého petroleja rôzneho pôvodu pomocou HPLC a FIA</i>	
Daniel Vízner:	55
<i>Příprava impregnovaných silikagelů</i>	

Ústav chemie ochrany prostředí

Martina Navrátilová:	57
<i>Inovativní oxidační přístupy k odstranění UV filtrů benzofenonového typu z vodné matrice</i>	
Monika Lavičková:	59
<i>Studium odstranění farmak z vodného roztoku pomocí pokročilých oxidačních procesů</i>	
Richard Kostrakiewicz:	61
<i>Studium perzistence peroxodisíranu v rámci ISCO</i>	
Eliška Páleníčková:	63
<i>Odstraňování lithia z hasebních vod pomocí koagulace</i>	
Martina Křenková:	65
<i>Vliv hasebních od z požárů lithiových akumulátorů na půdní prostředí</i>	
Iva Thürllová:	67
<i>Studium vlivu nových látek analogických strigolaktonům na elongaci kořene</i>	
Adéla Picková:	69
<i>Porovnání schopností mobilního a laboratorního GCMS kvantifikovat obsah THC ve vzorku</i>	
David-Aaron Landa:	71
<i>Nová hydrochemická zonace Mariánskolázeňských minerálních pramenů</i>	

Ústav udržitelnosti a produktové ekologie

Anna Kučerová:	73
<i>Hodnocení environmentálních dopadů výroby chleba metodou LCA</i>	
Jakub Popovič:	75
<i>Recyklácia chladničiek a posúdenie ej environmentých vplyvov metodou LCA</i>	
Klára Mrkvičková:	77
<i>Metodika reportingu udržitelnosti municipalit</i>	
Berenika Vojtěchová:	79
<i>Sustainability analysis of ecovillages</i>	
Jana Hladová:	81
<i>Enviromentální dopady zařízení na energetické využití odpadů</i>	
Petr Fröhlich:	83
<i>Plyn z pyrolýzy plastů</i>	
Jan Košek:	85
<i>LCA terciárního srážení fosforu pro dosažení nízkých koncentrací na odtoku</i>	
Matúš Drienovský:	87
<i>Posúdenie životného cyklu hmyzieho hnojiva z trusu múčnych červov (Tenebrio molitor) v porovnanie s tradičnými hnojivami</i>	

PROBLEMATIKA CHLORACE SPOJENÁ S PIKOFYTOPLANKTONNÍMI ORGANISMY A JEJICH VÝSKYTEM VE VODÁRENSKÉ INFRASTRUKTUŘE

Bc. Tereza Wasniowska, Ing. David Janák

Ústav technologie vody a prostředí, e-mail: wasniowt@vscht.cz

Klíčová slova: pikofytoplankton; *Synechococcus*; chlorace; potenciál tvorby THM; vodárenská infrastruktura

Úvod

Pikofytoplanktonní organismy patří do skupiny autotrofních prokaryotických/ eukaryotických organismů o velikosti 0,2-2 (3) μm s výskytem ve sladkých i slaných vodách. V textu dále se budeme zabývat pouze sladkovodními druhy pikofytoplanktonních sinic (PPC – Picophytoplankton cyanobacteria), mezi které řadíme rody *Synechococcus* sp., *Merismopedia* sp., *Cyanodictyon* sp., *Synechocystis* sp. a další. Ve sladkovodních jezerech jejich výskyt nabývá dvou maxim. Jedno maximum výskytu nastává v období jara/začátku léta. Druhého maxima nabývají v období konce léta/začátku podzimu [1].

Do vodárenské technologické soupravy se PPC mohou dostávat spolu s odebíranou vodou z vodárenských nádrží. Z důvodu velmi malé velikosti jsou PPC schopné procházet celou úpravárenskou technologií až do upravené vody. PPC ve své struktuře mohou obsahovat cyanotoxiny [2] a fykobiliproteiny [3], které po narušení buněčné stěny – např. při dezinfekci vody, mohou být vylity do okolního vodného prostředí ve formě tzv. rozpuštěné organické hmoty [4]. Při chloraci organické hmoty hrozí vznik vedlejších produktů dezinfekce v podobě trihalomethanů (THM) [5], konkrétně chloroform. Dle WHO je chloroform klasifikován jako potenciálně karcinogenní látka, se kterou mohou uživatelé pitné vody dojít do kontaktu např. při sprchování, pitím pitné vody, požitím potravin očištěných pitnou vodou, nebo vdechováním při vytěkání chloroformu do vzduchu [6].

Z těchto důvodů byla snaha zjistit dávku chloračního činidla ve formě Cl_2 , volný, která je schopná zlikvidovat veškeré jedince obsažené ve sledované kultuře a nutnou dobu kontaktu. Dále byl sledován příspěvek PPC na tvorbu THM.

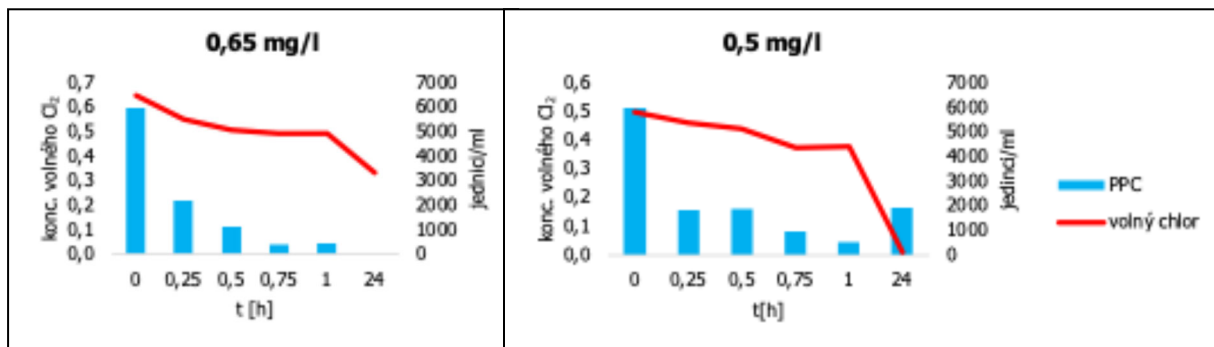
Použité metody

Mikroskopická analýza byla použita pro stanovení počtu jedinců PPC při provedení chloračního testu i testu na stanovení potenciálu tvorby THM. PPC ve své struktuře obsahující fykobiliproteiny, které při osvětlení Hg výbojkou s fluorescenční kostkou (o parametrech: excitační záření o vlnové délce 530 až 550 nm; záření o vlnové délce 570 nm lomené pod úhlem 45° na dichroickém zrcadle; emisní záření o vlnové délce 590 nm) vykazovaly červenou barvu [7]. Pro měření volného, vázaného a celkového chloru v modelových vzorcích byl použit přenosný analýzátor SWAN Chematest 30; princip stanovení spočívá ve vybarvení vzorku s obsahem chloru pomocí DPD. Jako chlorační činidlo byl použit 12 % roztok chlornanu sodného (NaClO), běžně používaný na menších úpravnách vod. Koncentrace CHCl_3 byla stanovena pomocí Plynové chromatografie s hmotnostním detektorem a Head Space nástřikem (GC-MS s HS). Vzorky byly nejprve zahřívány a následně separovány v chromatografické koloně a identifikovány podle hmotnostních spekter.

Výsledky

Pro určení vhodné koncentrace Cl_2 , volný, který v závislosti na čase nejefektivněji zneškodní všechny jedince ve vzorku, byl sestaven chlorační test. Volba koncentračního rozmezí (0,2-0,8 mg/l) vycházela z množství chloru, se kterým se lze na úpravnách vody setkat. Z prvního (orientačního) testu bylo patrné, že již při koncentraci 0,65 mg/l Cl_2 , volný v čase 1 hodina nebyli žádní jedinci ve vzorku detekováni. Test byl opakován tak, že 1. hodina testu byla rozdělena na čtyři intervaly, které odpovídaly času 15, 30, 45 a 60 minut. Vzorky byly ihned po nadávkování NaClO inkubovány ve tmě při laboratorní teplotě (cca 20°C). Po uplynutí doby testu byla část vzorku odebrána k analýze forem Cl_2 a část vzorku byla zakoncentrována centrifugací, kdy došlo k zahuštění vzorku na 0,2 ml. Takto upravený vzorek byl podroben mikroskopické analýze.

Dle předpokladu docházelo k postupnému snižování množství jedinců/ml i koncentrace Cl_2 , volný v závislosti na době kontaktu, viz Obr. 1 vlevo. V případě počáteční koncentrace Cl_2 , volný = 0,5 mg/l došlo po 24 hodinách k neočekávanému nárůstu počtu jedinců/ml, což bylo pravděpodobně spojeno se snížením koncentrace Cl_2 , volný téměř na nulovou hodnotu, viz Obr. 1 vpravo.



Obr. 1: Grafická závislost počtu jedinců/ml a koncentrace Cl_2 , volný na čase

Při stanovení potenciálu tvorby THM bylo vycházeno z technické normy „5710 Formation of Trihalomethanes and Other Disinfection Byproducts“ [8]. Při testu byly používány mnohonásobně vyšší koncentrace Cl_2 , volný, než jsou reálně používané na úpravně, z důvodu urychlení reakce a odhalení maximální možné tvorby THM. Obsah THM byl stanoven doporučenou metodou GC-MS s HS.

Byly provedeny dvě série testu. V 1. testu bylo sledováno, jak se bude měnit produkované množství THM při stejném množství jedinců/ml na rostoucí koncentraci Cl_2 , volný. V 2. testu byla naopak sledována produkce THM při stejné koncentraci Cl_2 , volný a měnícím se množství jedinců/ml. Z výsledků testů, viz Tab. 1, lze usuzovat, že větší vliv na vznik THM má zvyšující se koncentrace chloru, zatímco zvyšující se koncentrace PPC na vznik THM tak velký vliv nemá.

Tabulka 1: Potenciál tvorby THM

Jedinci/ml	3 200			2 000	11 000	110 000	Kohoutková voda
$\rho (\text{Cl}_2 \text{ celkový}) [\text{mg/l}]$	5	7	9	5			5
$\rho (\text{THM}) [\mu\text{g/l}]$	15,07	21,44	24,74	11,9	10,5	11,2	98,91

Závěry a diskuse

PPC jsou velmi malé organismy, které mohou procházet celou technologií úpravy vody. Bylo potvrzeno, že chlor je účinným dezinfekčním činidlem pro odstranění minimálně 6 000 jedinců/ml, a to už od koncentrace 0,65 mg/l při době kontaktu 24 hodin. Limitní koncentrace CHCl_3 v upravené vodě je pro Českou republiku nastavena na hodnotu 30 $\mu\text{g/l}$. Z provedených testů vyplývá, že příspěvek PPC ke koncentraci CHCl_3 není markantní, ale může být ve výsledku rozhodující.

Literatura

- Jasser I. and Callieri C. (2016): Picocyanobacteria, in Handbook of Cyanobacterial Monitoring and Cyanotoxin Analysis, p. 19-27.
- Śliwińska-Wilczewska S., Maculewicz J., Barreiro Felpeto A., and Latała A. (2018): Allelopathic and Bloom-Forming Picocyanobacteria in a Changing World. Toxins, 10, DOI: 10.3390/toxins10010048.
- Pagels, F., et al. (2019): Phycobiliproteins from cyanobacteria: Chemistry and biotechnological applications. Biotechnology Advances, 37 (3), p. 422-443.
- Becker J. W., et al. (2014): Closely related phytoplankton species produce similar suites of dissolved organic matter. Frontiers in Microbiology, 5.
- Zamyadi A., et al. (2012): Fate of toxic cyanobacterial cells and disinfection by-products formation after chlorination. Water Research, 46 (5), p. 1524-1535.
- WHO (2022): Guidelines for drinking-water quality. p. 475-478.
- ČSN 75 7712: Kvalita vod - Biologický rozbor - Stanovení biosestonu. 2013.
- 5710 FORMATION OF TRIHALOMETHANES AND OTHER DISINFECTION BYPRODUCTS, in Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater.

EROZE PLASTOVÝCH FILTRAČNÍCH MATERIÁLŮ PRO JEZÍRKOVOU TECHNIKU

Bc. Eliška Kubová, Dr. Ing. Pavla Šmejkalová

Ústav technologie vody a prostředí; e-mail: kuboval@vscht.cz

Klíčová slova: plastové znečištění; mikroplasty; ohrožení ryb; mikroskopická analýza; FTIR

Úvod

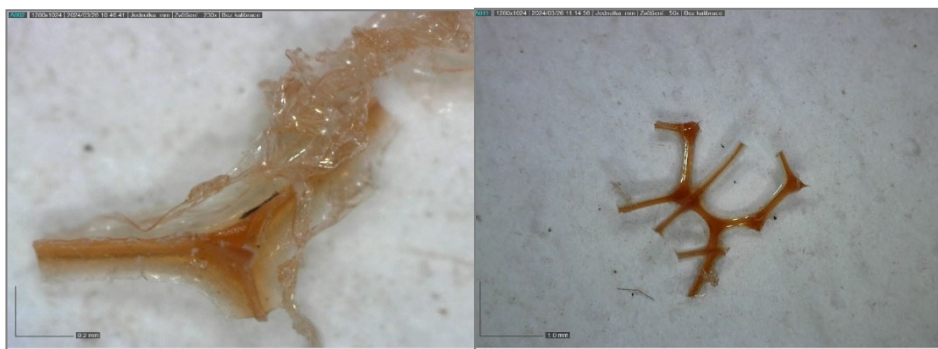
Plasty patří mezi každodenně využívané materiály po celém světě napříč širokou škálou odvětví díky svým výjimečným vlastnostem a levné výrobě. Jejich vysoká spotřeba ovlivňuje vnos do životního prostředí, kde degradují na menší částice [1]. V poslední době se pozornost klade především na mikroplasty (plastové částice o velikosti 1 μm až 5 mm) [2], a to zejména ve vodním prostředí, kde mohou ohrožovat vodní organismy, například ryby a jejich plůdky [3]. Ke kontaktu rybí obsádky a plastových částic dochází v chovných zahradních nádržích využívajících plastové materiály pro filtraci vody, jejichž testování bylo předmětem této práce. Z literatury vyplývá, že menší plastové částice jsou z těla larvy či dospělé ryby vyloučeny, ale částice větší než 300 μm se mohou usazovat v trávicím traktu [4]. Z testování toxicity mikroplastů na vodní organismy včetně rybích larev vyplývá, že při koncentraci 50 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ mohou částice představovat vážné riziko [5]. Ve spolupráci s firmou Vladeko byla provedena simulace provozu polyuretanových pěn (červené a modré) lišící se svou porózitou a polyethylenových nosičů využívaných pro filtraci vody a byla sledována jejich abraze v systému. Cílem práce bylo zhodnocení míry rizik pro jezírkové a navazující systémy na základě kvality a kvantity uvolňovaných částic.

Použité metody

Eroze filtračních materiálů byla vyhodnocena nejprve kvantitativně pomocí gravimetrického stanovení. Poté byla pomocí metody FTIR a optické mikroskopie provedena kvalitativní a kvantitativní analýza, stanovení distribuce velikosti částic a posouzení způsobu fragmentace jednotlivých materiálů (analýza tvaru částic). Abraze materiálů byla sledována při proplachu před využitím materiálu, během expozice po dobu 16 týdnů a při intenzivní provozní vypírce, což simulovalo praní materiálů před zimou či při silném zanesení nečistotami.

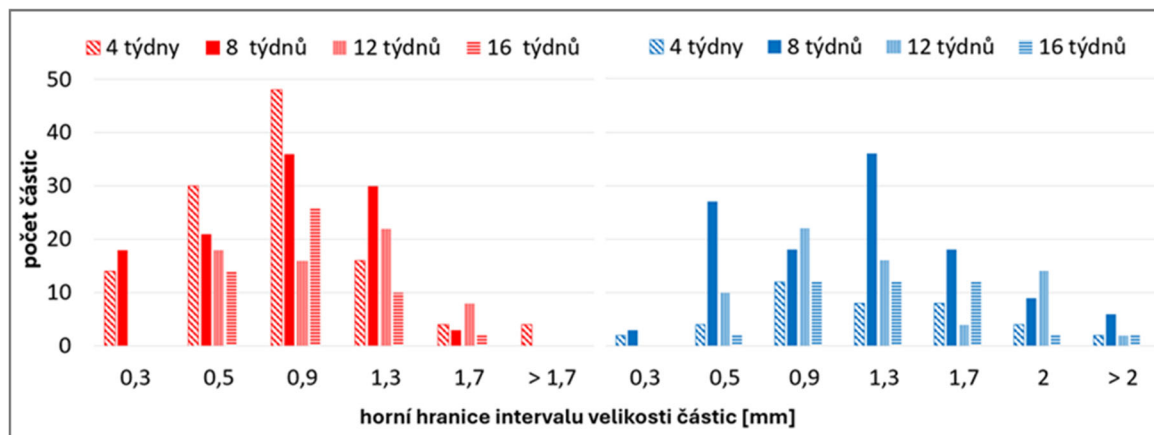
Výsledky

Proplachem materiálů před jejich expozicí se odlomily drobné částice a nečistoty z výroby, které by mohly systémy zbytečně kontaminovat. Gravimetrická analýza během simulace filtrace potvrdila klesající trend uvolňování částic do vody stejně jako analýza mikroskopická. Nejvíce materiálu uvolnila modrá filtrační pěna, na což měla vliv především intenzivní provozní vypírka před posledním odběrem. Během simulace filtrace odlamovaly polyuretanové pěny mikročástice tvaru filmů a fragmentů (viz Obr. 1).



Obr. 1: Mikroplastové částice uvolněné během simulace filtrace z červené filtrační pěny

Distribuce uvolněných částic do velikostních intervalů po konkrétní době expozice pomocí mikroskopické analýzy ukázala, že červená filtrační pěna odlamuje nejčastěji částice rozměru 0,5 až 0,9 mm, modrá filtrační pěna 0,9 až 1,3 mm (viz Obr. 2). Dle metody FTIR jsou nejvíce zastoupeny částice menší než 0,3 mm. Polyethylenové nosiče erodují velmi málo, odlamují částice tvaru filmů, nejčastěji o velikosti od 1 mm. Při intenzivní provozní vypírce enormně vzrostl počet odlomených částic, u filtračních pěn se jednalo především o drobné částice o rozměrech 0,1 až 0,3 mm a u polyethylenových nosičů částice do 0,2 mm či o průměru 1 mm.



Obr. 2: Distribuce velikosti uvolněných částic z červené a modré filtrační pěny v simulačním systému v jednotlivých odběrech

Závěry a diskuse

Polyuretanové pěny i polyethylenové nosiče odlamují ze své struktury mikroplastové částice, přičemž polyethylenové nosiče jsou mechanicky stabilnější. Nejvíce částic odlamuje modrá filtrační pěna, což může být způsobeno odlišnou porozitou od pěny červené (modrá pěna má póry o větším průměru). Mikroplasty menší než 0,3 mm detekované metodou FTIR by neměly být pro rybí obsádku ohrožující. Z provedené gravimetrické analýzy vyplývá, že hmotnostní koncentrace částic, kterou způsobí kombinace pěnových nosičů v obvyklé konfiguraci v příslušném objemu nádrže, by neměla převýšit $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ a významně ohrozit rybí obsádku. Během intenzivního provozního praní došlo k vysokému nárůstu počtu uvolněných částic, proto je vhodné po praní materiálů odvádět kontaminovanou vodu do odpadu, nikoli do jezírkového systému či recipientu.

Literatura

- Li W. C., Tse H. F., Fok L. (2016): Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Science of the Total Environment*, 566-567, p. 333-349, 00489697.
- Frias J. P. G. L., Nash R. (2019): Microplastics: Finding a consensus on the definition. *Marine Pollution Bulletin* 2019, 138, p. 145-147, 1879-3363.
- Khan M. L., Hassan H. U., Khan F. U., Ghaffar R. A., Rafiq N., Bilal M., Khooharo A. R., Ullah S., Jafari H., Nadeem K., Siddique M. A. M., Arai T. (2024): Effects of microplastics in freshwater fishes health and the implications for human health. *Brazilian Journal of Biology* 84, 15196984.
- Zu B., Li W., Yang Q., Guo J., An J., Li J., Mei X. (2023): Ingestion of microplastics by silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) larvae: Quantification of ingestion and assessment of microbiota dysbiosis. *Aquatic Toxicology* 257, 106475, 0166-445X.
- Frank Y. A., Interesova E. A., Solovyev M. M., Xu J., Vorobiev D. S. (2023): Effect of Microplastics on the Activity of Digestive and Oxidative-Stress-Related Enzymes in Peled Whitefish (*Coregonus peled* Gmelin) Larvae. *International Journal of Molecular Sciences* 24 (13), 10998, 1422-0067.

ELIMINACE A SNÍŽENÍ POČTU MIKROBIOLOGICKÝCH UKAZATELŮ Z CHLADÍCÍCH VOD ZA POUŽITÍ DEZINFEKČNÍCH TECHNOLOGIÍ

Bc. Eva Svárovská, doc. RNDr. Jana Říhová Ambrožová, Ph.D.

Ústav technologie vody a prostředí; e-mail: svarovse@vscht.cz

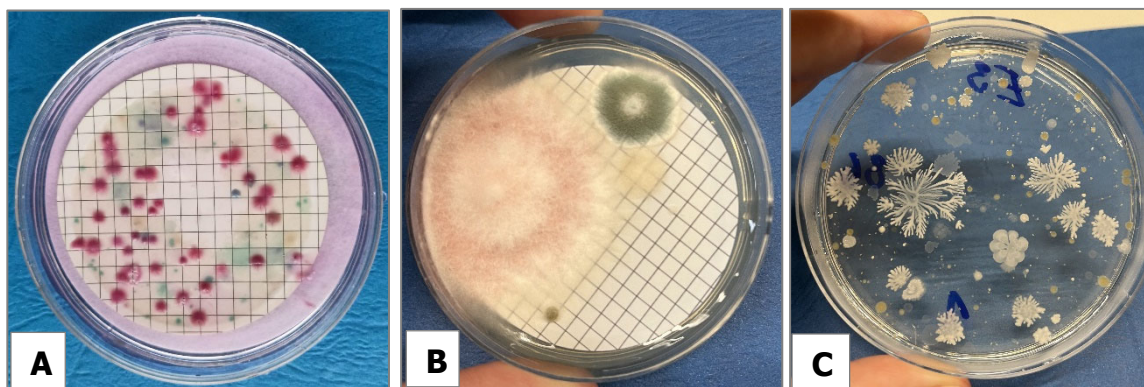
Klíčová slova: mikrobiální znečištění; znečištění vody; biocidy; mikrobiálně iniciovaná koroze; rezistence mikroorganismů; pokročilé oxidační procesy; chladicí vody

Úvod

V chladicích okruzích často pozorujeme přítomnost mikrobiálního oživení. Přítomné mikroorganismy mohou být různých druhů, od řas přes bakterie až po mikromycety. Důvod, proč monitorujeme přítomnost těchto mikroorganismů v chladicí vodě, je jejich značný vliv na technický stav a funkčnost chladicího systému [1]. Zmíněné mikroorganismy jsou příčinou vzniku nárostů na stěnách potrubí či ložisek mikrobiálně iniciované koroze [2]. Proto je nutný soustavný monitoring stavu mikrobiálního oživení chladicí vody v potrubí. Mikrobiálnímu oživení vody lze účinně předcházet, a to jejím ošetřováním. Rozšířené je používání biocidů, algicidů, inhibitorů koroze a různých kondicionálních preparátů, či mechanické odstraňování nárostů ze stěn potrubí. Tato praxe není nejlepší řešením, ať už kvůli své nákladnosti, zdlouhavosti (mechanické odstraňování nárostů) či riziku vzniku rezistence mikroorganismů vůči chemikáliím používaným k ošetření vody [1]. Proto jsou hledány alternativní způsoby ošetřování vody, například námi zkoumané pokročilé oxidační procesy. Pro naše potřeby byly vzorky surové vody ošetřeny ozonem, UV zářením a peroxidem vodíku [3].

Použité metody

Vzorky surové vody ze dvou lokalit (ELA a EDA), byly ošetřeny ozonem (doba: 20, 40, 60 minut), UV zářením (doba: 20, 40, 60 minut) a peroxidem vodíku (30% roztok: objem 3 ml, 30 ml, 100 ml). Testování proběhlo v celkem sedmi sériích. Vzorky byly podrobeny nejprve mikroskopickému rozboru pro zjištění přítomného biosestonu (živé/mrtvé organismy) [4]. Následně proběhlo kultivační stanovení přítomných aerobních a anaerobních mikroorganismů, kterými byli tito zástupci: koliformní bakterie a *Escherichia coli* [5], *Pseudomonas aeruginosa* [6], mikromycety [7], *Clostridium perfringens* (včetně spor) [8], železité bakterie (předpis 82 viz [9]) a sulfát-redukující bakterie (předpis 78 viz [9]) a kultivovatelné mikroorganismy při 22 °C a 36 °C [10].



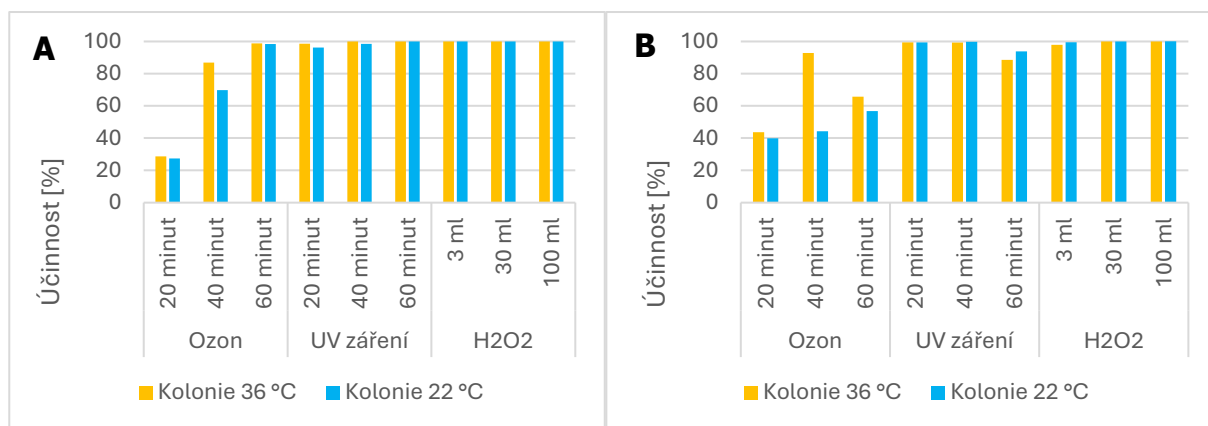
Obr. 1: Ukázky jednotlivých stanovení. Petriho misky s potvrzenými koloniemi *Clostridium perfringens* (A), kolonie mikromycet rodů *Penicillium* a *Fusarium* (B), kolonie kultivovatelných mikroorganismů (foto autor)

Výsledky

Během analýzy vzorků byl u všech testovaných technologií zjištěn jejich destruktivní vliv na mikrobiální oživení vody. Bylo pozorováno, že některé organismy jsou vůči způsobu ošetření odolnější než ostatní přítomné mikroorganismy.

Konkrétně kultivovatelné mikroorganismy rostoucí při 22 °C a 36 °C při ošetření ozonem zpočátku byly odolnější (viz Obr. 2 B). Oproti tomu při ošetření UV zářením byly již po prvních 20 minutách úspěšně

eliminovány. Nejlepších výsledků v případě těchto organismů lze dosáhnout ošetřením H_2O_2 . U vody z lokality ELA (Obr. 2 A) bylo dosaženo 100 % účinnosti již po přidavku 3 mililitrů H_2O_2 do 10 litrů surové vody. V případě vody z lokality EDA (viz Obr. 2 B) bylo dosaženo 100 % účinnosti ošetření až po přidavku 30 mililitrů H_2O_2 do 10 litrů surové vody.



Obr. 2: Vliv ošetření ozonem, UV zářením a H_2O_2 na kultivovatelné mikroorganismy rostoucí při 22 °C a 36 °C na lokalitách ELA (A) a EDA (B)

Závěry a diskuse

Lze konstatovat, že použití pokročilých oxidačních procesů pro ošetřování chladících vod je perspektivní. Při srovnání působení tří testovaných pokročilých oxidačních procesů (viz Obr. 2 A) byla na příkladu kultivovatelných mikroorganismů rostoucích při 36 °C pozorována rozdílná účinnost ošetření ozonem, UV zářením a H_2O_2 . Lze předpokládat, že pro optimální účinek ošetření by bylo nejvhodnější zvolit kombinaci dezinfekčních technologií.

Literatura

- Říhová Ambrožová J. (2006): Biologický monitoring chladících vod. Hydroprojekt CZ a.s.
- MICHÁLEK P. (2019): Mikrobiální koroze kovů. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, Fakulta strojní. Dostupné z: <https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/38994/1/Pavel%20Michalek.pdf>, Fakulta strojní.
- Svárovská E. (2024): Vliv pokročilých oxidačních procesů ke snížení mikrobiologického oživení chladících vod. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, Fakulta technologie ochrany prostředí. Dostupné z: https://repozitar.vscht.cz/theses/?q=&f=metadata_creators_fullName%3ABc.%20Eva%20Sv%C3%A1rovsk%C3%A11&l=list&p=1&s=10&sort=newest.
- ČSN 75 7712; Kvalita vod-Biologický rozbor-Stanovení biosestonu. [online]. [cit. Dostupné z: <<https://www.technicke-normy-csn.cz/csn-75-7712-757712-226587.html#>>].
- ČSN EN ISO 9308-2; Kvalita vod-Stanovení Escherichia coli a koliformních bakterií-Část 2: Metoda nejpravděpodobnějšího počtu. [online]. [cit. Dostupné z: <<https://www.technicke-normy-csn.cz/csn-en-iso-9308-2-757836-226713.html#>>].
- ČSN EN ISO 16266-2; Kvalita vod-Stanovení Pseudomonas aeruginosa-Část 2: Metoda nejpravděpodobnějšího počtu. [online]. [cit. Dostupné z: <<https://shop.normy.biz/detail/515271#>>].
- ČSN ISO 7954:1994; Mikrobiologie. Všeobecné pokyny pro stanovení počtu kvasinek a plísň. Technika počítání kolonií vykultivovaných při 25 °C [online]. [cit. Dostupné z: <<https://shop.normy.biz/detail/16095#>>].
- Vyhláška č. 70/2018 Sb.; příloha č. 6. [online]. [cit. Dostupné z: <<https://www.zakonyprolid.cz/cs/2018-70#>>].
- Štěpánek M. (1982): Biologické metody vyšetřování vod ve zdravotnictví. Praha.
- ČSN EN ISO 6222; Jakost vod-Stanovení kultivovatelných mikroorganismů-Stanovení počtu kolonií očkovaním do živného agarového kultivačního média. [online]. [cit. Dostupné z: <<https://www.technicke-normy-csn.cz/csn-en-iso-6222-757821-226702.html#>>].

VYUŽITÍ PŘEČIŠTĚNÝCH ŠEDÝCH VOD V PRAČKÁCH

Bc. Tomáš Zetek, Dr. Ing. Pavla Šmejkalová

Ústav technologie vody a prostředí; e-mail: zetekt@vscht.cz

Klíčová slova: šedá voda; pračky; TOC; mikrobiální kvalita oblečení; *Pseudomonas aeruginosa*

Úvod

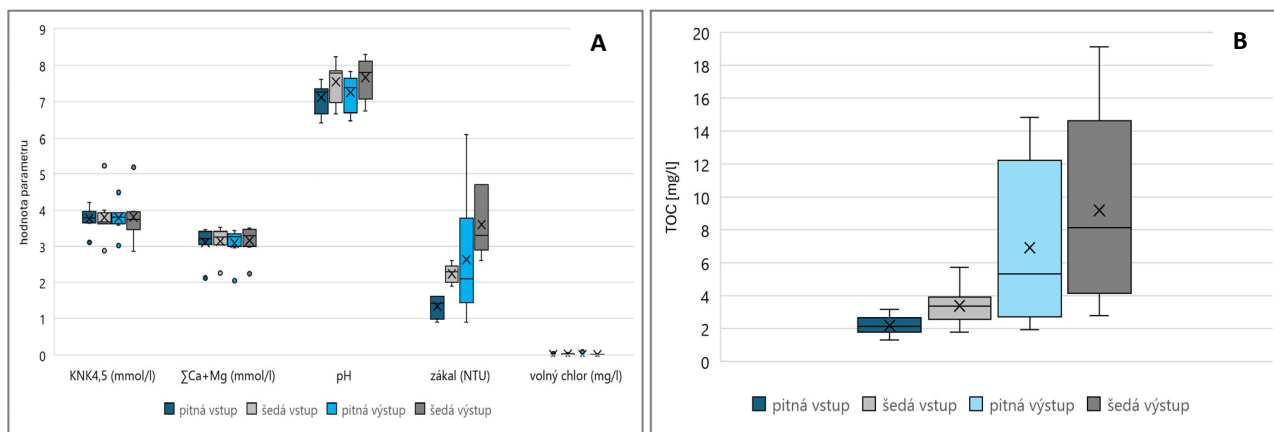
Vlivem prohlubujícího se sucha a s tím spojeného nedostatku vody je kladen čím dál větší důraz na recyklaci vody. Odpadní vody pocházející z van, sprch, umyvadel a praček se souhrnně označují jako šedá voda (ŠV). ŠV tvoří přibližně 70 % denní produkce odpadních vod, které jsou méně znečištěné než odpadní vody z toalet. Tyto parametry z nich dělají vhodný proud odpadní vody k recyklaci [1].

Použité metody

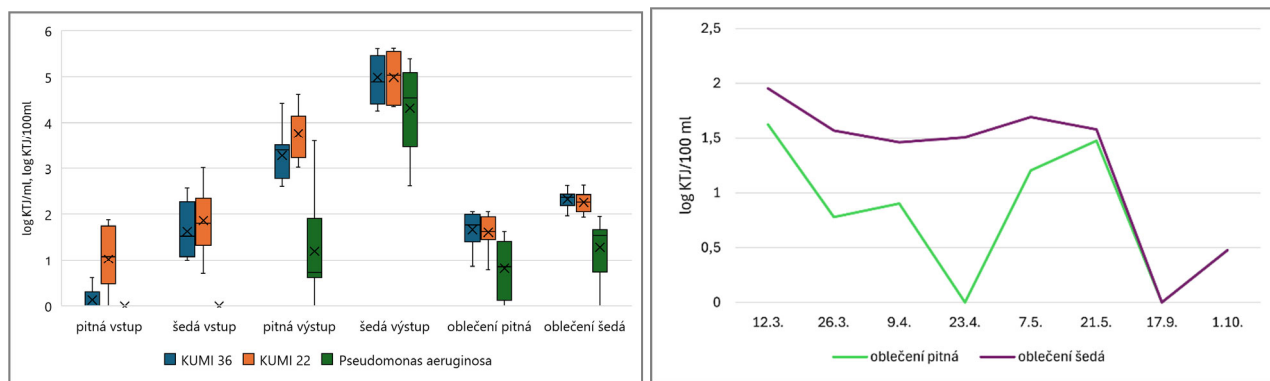
Potenciál využití přečištěných šedých vod (PŠV) pro praní v domácích pračkách bylo testováno na lokalitě v Praze, kde již byla technologie jejich čištění realizována. Sestává ze sedimentace, aerace, ultrafiltrace a akumulace. Hygienizace je zajištěna NaClO a UV zářením. Doposud byly PŠV používány ke splachování toalet. Testování probíhalo ve dvou identických pračkách. První z nich byla napojena na pitnou vodu, druhá na PŠV. Vzorkován byl přítok pitné vody a PŠV, odtok z obou praček a vyprané prádlo. Celkem bylo realizováno 8 odběrů, přičemž prvních šest probíhalo za stejných podmínek, kdy bylo prádlo pouze mácháno ve studené vodě. Sedmý odběr byl proveden při teplotě praní 40 °C s použitím pracího gelu. Obdobně byl realizován poslední odběr, kde byla teplota praní 90 °C s použitím enzymatického pracího prášku. Ze skupiny fyzikálně chemických ukazatelů byl stanovován zákal, pH, $\text{KNK}_{4,5}$, $\Sigma\text{Ca}+\text{Mg}$, Ca, TOC a volný chlor. Mikrobiální ukazatele ve vzorcích vody zahrnovaly intestinální enterokoky, *Escherichia coli*, koliformní bakterie, kultivovatelné mikroorganismy při 22 a 36 °C (KUMI 36, KUMI 22), *Clostridium perfringens* a *Pseudomonas aeruginosa*. Všechny tyto ukazatele byly stanovovány kultivačně. Obdobné mikrobiologické ukazatele byly sledovány na praném prádle. Stanovení všech mikrobiologických ukazatelů kromě KUMI 36 °C a KUMI 22 °C zajišťoval státní zdravotní ústav (SZÚ).

Výsledky

Hodnoty $\text{KNK}_{4,5}$ a koncentrace vápníku a hořčíku byly srovnatelné jak pro pitnou, tak pro PŠV. Vlivem praní prádla nedošlo ke změně těchto parametrů. Hodnota pH byla statisticky vyšší pro PŠV. Praním se hodnota pH mírně zvýšila, a to jak pro pitnou, tak i pro šedou vodu. Stejnou závislost jako pH vykazuje i zákal, tedy PŠV vykazuje vyšší hodnoty zákalu, a to jak na vstupu, tak i na výstupu z praček. Pracím cyklem došlo ke zvýšení zákalu i v pitné vodě. Koncentrace volného chloru byla ve většině měření pod mezí stanovitelnosti (Obr. 1A). Je také důležitým měřítkem pro růst biofilmů [2]. Koncentrace TOC je statisticky vyšší v PŠV a zvyšuje se u pitné i ŠV absolvováním pracího cyklu (Obr. 1B). Mezi druhým a třetím odběrem došlo k výpadku technologie po dobu 12 dní, což se negativně projevilo na kvalitě vstupující i vystupující PŠV nejen v parametru TOC. Mimo výše zmíněné parametry byl hodnocen celkový organický uhlík (TOC), který je důležitým ukazatelem užitnosti vody. Významně se podílí na bakteriálním růstu, neboť se jedná o limitující faktor. *Escherichia coli*, koliformní bakterie, intestinální enterokoky a *Clostridium perfringens* nebyly přítomny ani v jednom z provedených odběrů. Výskyt kultivovatelných mikroorganismů je statisticky vyšší u PŠV ve všech měřených profilech. Je to dáno mimo jiné vyšší koncentrací TOC v PŠV (Obr. 2). Zvláštní důraz je kladen na *Pseudomonas aeruginosa* (PSA), neboť se jedná o oportunistický patogen, který způsobuje problémy zejména u jedinců s oslabeným imunitním systémem [3]. Mikrobiální kvalita oblečení byla nejdůležitější částí tohoto sledování, a i zde byl zaznamenán výskyt PSA. Je ale třeba zdůraznit, že se PSA vyskytovala i na oblečení praném v pitné vodě (Obr. 2 a Obr. 3). Obdobné výsledky byly potvrzeny řadou studií, kde byla detekována PSA v odtoku z praček nebo ve stěrech z různých částí pračky. Nejedná se tedy o ojedinělý jev [4, 5, 6]. Jako velmi důležité pro snížení výskytu PSA v praném oblečení se jeví použití programu s vyšší teplotou s použitím pracího prášku. Za těchto podmínek je výskyt PSA na oblečení praném v PŠV srovnatelný s kvalitou oblečení praném ve vodě pitné (Obr. 3).



Obr. 1: Chemické parametry v pitné a PŠV na vstupu a na výstupu z praček (A); TOC na vstupu a výstupu z praček (B)



Obr. 2: Mikrobiologické parametry v různé fázi procesu pro pitnou vodu a PŠV

Obr. 3: Změna výskytu PSA na oblečení praném v pitné vodě a PŠV

Závěry a diskuse

Z hlediska fyzikálně chemických parametrů se PŠV nijak významně nelišila od pitné vody. Mírné zhoršení je možné sledovat v parametru TOC. V odtoku z praček i na oblečení je statisticky vyšší výskyt KUMI 36, KUMI 22 a PSA. Problémový organismus je zejména PSA, na jehož eliminaci se významně podílí vyšší teplota praní spolu s použitím pracího prášku.

Literatura

- Filali H. et al. (2022): Greywater as an Alternative Solution for a Sustainable Management of Water Resources—A Review. Sustainability, sv. 14, č. 2, s. 665. ISSN 2071-1050.
- Ren X. et al. (2024): Effect and influence mechanism of biofilm formation on the biological stability of reclaimed water. Science of The Total Environment, sv. 906, s. 167735. ISSN 0048-9697.
- Saha P. et al. (2024): Regulation of TCA cycle genes by *srbA* sRNA: Impacts on *Pseudomonas aeruginosa* virulence and survival. Biochemical and Biophysical Research Communications, sv. 737, s. 150520. ISSN 0006-291X.
- Cao Y. et al. (2024): Study on microbial diversity of washing machines. Biodegradation, sv. 35, č. 6, s. 819-831.
- Jacksch S. et al. (2021): Cultivation-based quantification and identification of bacteria at two hygienic key sides of domestic washing machines. Microorganisms, sv. 9, č. 5.
- Callewaert C. et al. (2015): Bacterial exchange in household washing machines. Frontiers in microbiology, sv. 6, s. 1381. ISSN 1664-302X.

RECYKLACE FOSFORU Z KALOVÉ VODY VE FORMĚ VHODNÉ PRO ZEMĚDĚLSKÉ VYUŽITÍ

Bc. Vojtěch Kazda, Ing. Martin Pečenka, Ph.D.

Ústav technologie vody a prostředí; e-mail: kazdav@vscht.cz

Klíčová slova: fosfor; kalová voda; hnojivo; dolomit; srážení

Úvod

Tématem této práce je hledání vhodné metody k recyklaci fosforu z kalové vody za účelem zisku využitelného hnojiva. Principem recyklace fosforu bylo použití alternativního srážecího činidla a následné využití fáze zahuštěné suspenze. Sledovaným parametrem v kalové vodě byla koncentrace fosforu před a po aplikaci daného srážecího činidla. V současné fázi projektu se konkrétně jedná o využívání dolomitického vápence (dále jen dolomitu), v další fázi se uvažuje také o využití kombinace hydroxidu vápenatého, síranu hořečnatého a síranu železitého. V případě dolomitu byla sledována kinetika reakce a zkoumán vhodný přírůstek tohoto srážecího činidla. Požadavkem na použitou metodu je jak co nejvyšší účinnost srážení fosforu, a tudíž snížení jeho koncentrace v kalové vodě, tak také zisk hnojiva, které bude mít vhodné chemické složení a biologickou dostupnost [1]. Vhodné vlastnosti hnojiva jsou vyhodnocovány ve spolupráci s Českou zemědělskou univerzitou. Vzhledem k tomu že cílem projektu je také zprovoznění poloprovozní jednotky, tak je podstatná i finanční náročnost použité metody (např. pořizovací cena použitých chemikálií apod.).

Použité metody

U provedených experimentů bylo použito několik vzorků kalové vody odebrané z městské čistírny odpadních vod, která zpracovává přebytečné kaly mezofilní anaerobní stabilizací. Pro každý vzorek kalové vody bylo provedeno stanovení koncentrace orthofosforečnanového fosforu ($P-PO_4^{3-}$), celkového fosforu (P_c) a amoniakálního dusíku (N_{amon}). Vzhledem k tomu, že se předpokládá využití produktu jako hnojiva v zemědělství, byly také sledovány koncentrace těžkých kovů v kalové vodě, které by mohly potenciálně přecházet do vyrobeného hnojiva. Navážky 25 g a 50 g dolomitu, ve formě komerčně dostupného hnojiva, byly nadávkovány do kádinek s 800 ml kalové vody. Následně byla měřena koncentrace $P-PO_4^{3-}$ v průběhu pěti hodin v odběrech po jedné hodině, s cílem určit potřebnou minimální dobu reakce. V každém vzorku bylo rovněž měřeno pH. Kádinky s kalovou vodou byly po celou dobu experimentu míchány. V následném experimentu se shodnými dávkami dolomitu byly po ukončení míchání a následné sedimentaci odděleny vzniklé fáze. Tyto dvě fáze byly odstředěny a byl stanoven obsah fosforu v pevných i kapalných složkách jednotlivých fází. Cílem těchto měření bylo určit, kolik využitelného fosforu přechází do pevné fáze a jaká je jeho zbytková koncentrace v kapalně fázi. Nyní probíhá další série experimentů, která zkoumá použití směsného srážecího činidla složeného z hydroxidu vápenatého, síranu hořečnatého a síranu železitého.

Výsledky

Pro vzorek kalové vody odebraný dne 6. 8. 2024 byly provedeny dva kinetické testy s přídatkem dolomitu 25 g (viz Tab. 1) a 50 g (viz Tab. 2). Původní koncentrace $P-PO_4^{3-}$ v kalové vodě byla 36 mg/l. Přírůstek 25 g dolomitu snížil po pěti hodinách původní koncentraci $P-PO_4^{3-}$ na 36 %, v případě 50 g se jednalo o 25 %.

Tabulka 1: Časová závislost koncentrace $P-PO_4^{3-}$ ve vzorcích s přídatkem 25 g dolomitu

Čas [h]	1	2	3	4	5
$P-PO_4^{3-}$ [mg/l]	31	17	17	13	13
pH	7,6	7,7	7,8	7,8	7,8

Tabulka 2: Časová závislost koncentrace $P-PO_4^{3-}$ ve vzorcích s přídatkem 50 g dolomitu

Čas [h]	1	2	3	4	5
$P-PO_4^{3-}$ [mg/l]	18	13	10	11	9
pH	7,6	7,7	7,8	7,8	7,8

Rozbor jednotlivých složek po ukončení míchání je uveden níže. Složky jsou značeny dle přídatku dolomitu. V Tab. 3 jsou uvedeny odstředěné kapalné složky značené indexem *l* (*liquid*). Horní fáze v kádince je značená indexem *u* (*up*) a dolní fáze zahuštěné suspenze značené *d* (*down*). Analogicky jsou poté uvedeny hodnoty pro odstředěné suspenze značené indexem *s* (*solid*), viz Tab. 4. K tomuto experimentu byla použita kalová voda z 20. 8. 2024 s původní koncentrací P-PO_4^{3-} 26 mg/l.

Tabulka 3: Obsah P-PO_4^{3-} v kapalných složkách po sedimentaci

Složka	25 _{lu}	25 _{ld}	50 _{lu}	50 _{ld}
P-PO_4^{3-} [mg/l]	9	16	4	7

Tabulka 4: Obsah P-PO_4^{3-} v suspenzích po sedimentaci

Složka	25 _{su}	25 _{sd}	50 _{su}	50 _{sd}
P [g/kg]	3,1	2,9	2,0	2,2

V Tab. 5 jsou vybrané koncentrace těžkých kovů stanovené metodou ICP. Jedná se o průměrné hodnoty ze čtyř měření. V případě mědi byly do průměru použity pouze dvě měření, která překračovaly mez stanovitelnosti. Ve dvou zbylých případech byla koncentrace mědi <0,01 mg/l.

Tabulka 5: Průměrné koncentrace těžkých kovů v kalové vodě

Analyt	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
c [mg/l]	0,311	<0,01	<0,01	0,148	<0,001	<0,01	<0,01	0,061

Závěry a diskuse

Byly provedeny experimenty s použitím dolomitu jakožto srážecího činidla k recyklaci fosforu z kalové vody. Dávka 50 g dolomitu se prokázala jako nejvhodnější vzhledem ke snížení obsahu P-PO_4^{3-} v kalové vodě. Jednorázově testované vyšší dávky dolomitu (100 g) nevedly k významnému snížení koncentrace fosforu v kalové vodě. Došlo pouze k významnému zvýšení sušiny v zahuštěné suspenzi, takže procentuální zastoupení fosforu ve výsledném hnojivu bylo nižší. V získané zahuštěné suspenzi po přidavku 50 g dolomitu byl stanoven obsah fosforu jako 2,2 g/kg. To odpovídá pouze 0,22 %. Z hlediska reálného použití produktu jako hnojiva by bylo třeba optimálně dosáhnout alespoň 3% podílu v celkové sušině. Ani zbytkové koncentrace orthofosforečnanového fosforu v supernatantu po srážení dolomitem nedosáhly optimálních hodnot. Vzhledem k této skutečnosti se nyní zkoumá možnost použití kombinace jiných srážecích činidel jako je hydroxid vápenatý a síran hořečnatý s případným použitím síranu železitého k dosrážení zbytkového fosforu v kalové vodě. Cílem je získání produktu, který bude obsahovat podíly rychle a pomalu využitelného fosforu. Byly také stanoveny koncentrace těžkých kovů ve vzorcích kalové vody. Při použití této konkrétní kalové vody pro výrobu hnojiva by koncentrace těžkých kovů v produktu neměly překročit limity dle vyhlášky č. 474/2000 Sb. [2].

Literatura

1. Zákon č. 156/1998 Sb. Zákon o hnojivech, pomocných půdních látkách, rostlinných biostimulantech a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech). In: Zákony pro lidi [online]. [cit. 25. 11. 2024]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/1998-156>.
2. Vyhláška č. 474/2000 Sb. Vyhláška Ministerstva zemědělství o stanovení požadavků na hnojiva. In: Zákony pro lidi [online]. [cit. 25. 11. 2024]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2000-474>.

MOŽNOSTI VYUŽITÍ IONIZUJÍCÍHO ZÁŘENÍ PŘI ŘEŠENÍ PROBLEMATIKY DEGRADACE GENŮ ANTIBIOTICKÉ REZISTENCE VE VODÁCH

Ing. Jakub Sochor, prof. Ing. Jan Bartáček, Ph.D.

Ústav technologie vody a prostředí, e-mail: jakub1.sochor@vscht.cz

Klíčová slova: ARG; geny antibiotické resistance; kobalt-60; ozařování; polishing stupeň

Úvod

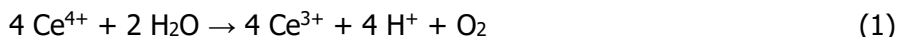
Problematika genů antibiotické resistance je v posledních letech jedním z nosných témat výzkumu v oblasti vodárenství a čistírenství. Jsou vyvíjeny metody pro jejich degradaci a rychlou analýzu, avšak spojení ionizujícího záření a možnosti jeho využití právě pro degradaci genů antibiotické resistance zatím není příliš rozšířeno – všechny publikované výsledky v této oblasti totiž pocházejí pouze od jedné čínské výzkumné skupiny a jdou spočítat na prstech. Přitom IZ se ve vodárenství a čistírenství používalo a používá (hygienizace vrtů, degradace kontaminace kyanidy, dříve měřiče hladiny...) a v minulosti bylo zdrojem mnoha výzkumů (využití pro hygienizaci kalů apod.) [1].

Tato práce si tedy dává za cíl prokázat, nebo naopak vyvrátit možnost využití ionizujícího záření pro účel degradace genů antibiotické resistance ve vodách. Vzhledem k charakteru ozařování, logistickým možnostem, teoretickým predikcím a rešerši v literatuře (především [2]) bylo zvoleno využití fotonů, konkrétně v podobě γ záření kobaltového zdroje a rentgenového záření.

Protože pro měření dávek, resp. dávkového příkonu v ozařovacím prostoru, kde se budou nacházet vzorky vody, není vhodné využití běžných radioanalytických metod (typicky elektronických dozimetrů), je v praxi využíváno například chemických dozimetrů založených na principu měření výsledku chemické reakce iniciované ionizujícím zářením (pomocí veličiny radiačně-chemický výtěžek G), například Frickeho nebo Fricke-Hartův (oba oxidace železa), dozimetr s obsahem kyseliny šťavelové (sledujeme její degradaci), benzenu (tvorba fenolu), chloroformu (tvorba HCl), cyklohexanu, oxidu dusného nebo methanu [3].

Použité metody

V současné době je v běhu příprava komplexní metodiky pro přípravu modelových vzorků, jejich ozařování a podobu následné analytické koncovky. Problematika metodiky ozařování je závislá primárně na tzv. dávce, resp. dávkovém příkonu zdrojů IZ. Vzhledem k technickým možnostem se počítá s využitím ozařovacího rentgenového zdroje SCIOX Beam (KJCH FJFI ČVUT, energie v rozsahu 20 - 300 keV), kobaltového zdroje GammaCell 220B (KDAIZ FJFI ČVUT, výrobce Atomic Energy of Canada, Ltd., výrobní číslo 13, aktivita 16,305 Curie k prosinci 1971) a kobaltového zářiče (CVR). Pomocí Frickeho a ceričitého dozimetru (využívajícího chemickou rovnici 1 níže [3]) a následné spektrofotometrické koncovky při využití vlnové délky 320 nm) byl zjištěn dávkový příkon zařízení GammaCell a vypočten přibližný příkon kobaltového zdroje v Centru výzkumu Řež.



Kobalt-60 ($T_{1/2} = 1925,2$ dne) je silným beta zářičem se silnými gamma linkami na energiích 1173 keV a 1332 keV [4] obecně hojně využívanými v průmyslovém ozařování. Tyto energie by měly být zcela dostatečné pro dosažení kýženého výsledku ozařování vod s geny antibiotické resistance. Co se týče polotloušťky (tedy množství materiálu, pro tento případ konkrétně čisté vody, kde dojde ke snížení dávkového příkonu v materiálu na polovinu), je pro kobaltový zdroj cca 20 cm. Tento parametr je zásadní pro případné snahy o využití této technologie ve vodohospodářské praxi.

Výsledky

Výpočet dávky pro GammaCell 220

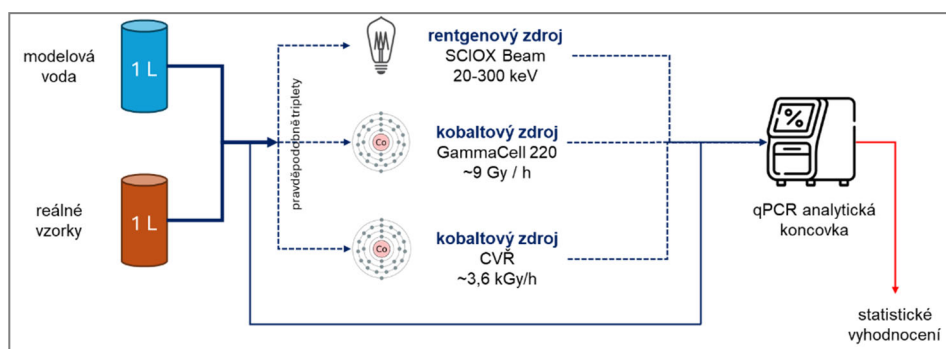
Vzhledem k časovému odstupu od výroby radioaktivního zdroje bylo nutné nejprve provést korekci na radioaktivní přeměnu. Kombinací Frickeho a ceričitého dozimetru byl následně zjištěn dávkový příkon zhruba 9 Gy/h, který bude však nutný následně korigovat na jinou geometrii ozařování vzorků pro tento výzkum.

Výpočet dávky pro kobaltový ozařovač CVŘ

V aktuální situaci bohužel není k dispozici přímý přístup k tomuto kobaltovému ozařovači, neboť ten bude zpřístupněn výzkumu až na základě vědeckou radou CVŘ kladně posouzené žádosti v rámci *open access callu*. Je však k dispozici informace o přibližné aktivitě zdroje, která by měla být 180 TBq (tedy zhruba 4,86 kCi). Přepočtem přes jednotlivé dozimetrické veličiny a energii gamma linek ve zdroji [4] bylo dosaženo rámcové informace o předpokládané emisi zdroje kolem 3,6 kGy/h. Je však nutné následně realizovat korekci na samoabsorpci, geometrii ozařování a další – tyto korekční faktory však budou moci být zapracovány do předpokladů pro celkový dávkový příkon až po sdělení konkrétních parametrů ozařovacího zařízení.

Schéma experimentů

Na základě výše uvedených skutečností, předpokladů, rešerše a konzultací byl vytvořen návrh metodiky provádění experimentů, který je na Obr. 1 níže. První experimenty, kdy bude ověřována funkčnost navržené metodiky, budou realizovány s modelovými vodami. Po verifikaci bude následovat realizace experimentů s reálnými vzorky, případně s optimalizací ozařování (čas, dávka, vzdálenost, nebo chemická forma). Pro všechny vzorky o přibližném obsahu 1 L je předběžně počítáno s triplety. Ozařování pak bude probíhat pro jednu sérii vzorků právě na jednom z ozařovacích možností dle poté aktuálního experimentálního plánu. Analytická koncovka bude v podobě qPCR (kvantitativní polymerázová řetězová reakce) dle metodiky dlouhodobě realizované v rámci jiných výzkumných činností na ÚTVP.



Obr. 1: Aktuální základní schéma experimentální kampaně pro zjištění cíle práce

Závěry a diskuse

Tento příspěvek (spolu s příslušnou prezentací) shrnuje první kroky v přípravě experimentů vedoucí ke zjištění možnosti využití ionizujícího záření při řešení problematiky degradace genů antibiotické rezistence ve vodách, což je téma dosud ve vědecké komunitě publikačně opomíjené. Následující měsíce budou věnovány verifikaci této metodiky a prvním zkušebním experimentům tak, aby došlo k případné optimalizaci jednotlivých kroků s předpokladem zisku prvních komplexních publikovatelných výsledků na jaře 2026.

Na tomto místě bych chtěl poděkovat Ing. Janu Bártovi, Ph.D. a doc. Ing. Václavu Čubovi, Ph.D. (oba KJCH FJFI ČVUT) za pomoc s řešením problematiky ozařování a Ing. Janu Prehradnému, Ph.D. za pomoc s řešením možnosti využití kobaltové ozařovny v Centru výzkumu Řež. Projekt je financován díky individuálnímu účelovému stipendiu poskytovanému Nadačním fondem ČVUT Stanislava Hanzela, jenž získal řešitel projektu na rok 2024.

Literatura

1. Sochor J. (2024): Možnosti využití ionizujícího záření při řešení problematiky degradace genů antibiotické rezistence ve vodách, In: Radionuklidy a ionizující záření ve vodním hospodářství XXVII. konference. Praha: Česká vědeckotechnická vodohospodářská společnost . p. 87-93. ISBN 978-80-88484-08-0.
2. Motl A. (2004): Úvod do radiační chemie, Vydavatelství ČVUT, Praha. ISBN 80-010-2929-8.
3. Majer V. a kol. (1985): Základy užitě jaderné chemie, SNTL, Praha.
4. Nudat 3.0. NNDC BNL (2024).

KOROZNÍ ODOLNOST SLITIN V PROSTŘEDÍ VYSOKÝCH KONCENTRACÍ CHLORIDŮ

Šimon Veselý, doc. RNDr. Petr Sajdl, CSc.

Ústav energetiky; e-mail: veselbs@vscht.cz

Klíčová slova: koroze; chloridy; slitiny; nikl; monel; korozní odolnost

Úvod

Při rektifikačním čištění monovinylchloridu od směsi reaktantů dochází ke vzniku a usazování chloridů. Během odstavování výroby je výrobní zařízení promýváno vodou, což vytváří vodné prostředí s různými koncentracemi disociovaných chloridů. Vzniklé prostředí následně vede ke koroznímu poškozování kolony a zvýšení investičních nákladů spojených s opravami. Často s rostoucí koncentrací solí v roztoku vzrůstá také korozní agresivita prostředí, což souvisí hlavně se zvyšující se vodivostí roztoku, nelze však použít obecně platné pravidlo, které by dokázalo shrnout korozní účinky na použité slitiny. Cílem práce, popsané v tomto příspěvku, bylo porovnání vlastností čtyř slitin ve vodném roztoku NaCl, jehož koncentrace byla v průběhu experimentu měněna, a posouzení vlivu teploty na degradaci daných materiálů. Jednou ze čtyř slitin byl monel 400, který je v současné době používán jako konstrukční materiál jednotlivých pater kolony a v experimentu sloužil jako referenční vzorek. Zbýlými slitinami byla korozivzdorná ocel 316L, niklová slitina 80A a niklová slitina C22 obsahující molybden. Tyto slitiny byly vybrány na základě zkušeností z korozních kupónů, které byly dříve použity ve zmíněné rektifikační koloně.

Použité metody

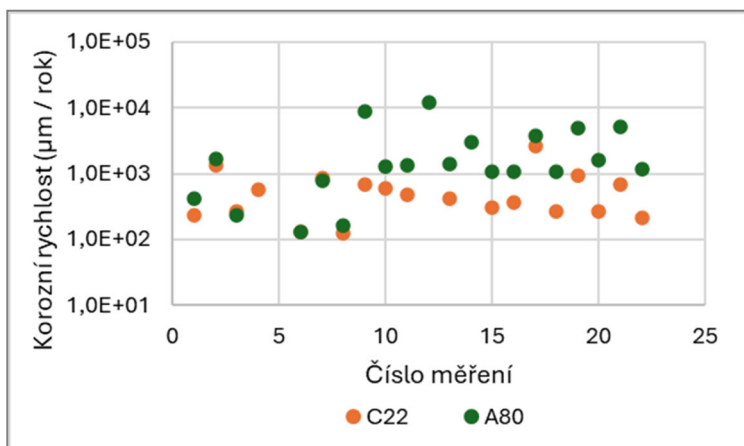
Měření bylo prováděno v autoklávové smyčce, napojené na dva zásobní roztoky, které sloužily pro změnu koncentrace NaCl v samotném autoklávu, který byl umístěn do vnějšího topení. Oba zásobní roztoky byly průběžně odplyňovány argonem a koncentrace rozpuštěného kyslíku byla u roztoku s demineralizovanou vodou kontrolována. Měření bylo prováděno pomocí potenciostatu Voltalab a použitými metodami bylo měření volného potenciálu, impedanční spektroskopie a měření potenciodynamických křivek. Jako materiál referenční elektrody byl použit uhlík, který byl vodivě spojen s korozivzdorným drátem vyvedeným mimo tělo autoklávu. Samotná uhlíková elektroda vykazovala po ukončení experimentu minimální poškození povrchu. Jako pomocná elektroda byla sestavena argentochloridová elektroda, která byla zapojena za autokláv. Ta však v průběhu měření neposkytovala stabilní výsledky, což bylo nejspíše způsobeno ztrátou kontaktu elektrody s roztokem. Z tohoto důvodu bylo jako pomocná elektroda použito tělo autoklávu. Data z impedanční spektroskopie byla vyhodnocována pomocí softwaru ZSimpWin od společnosti AMETEK Scientific Instruments [1].

Výsledky

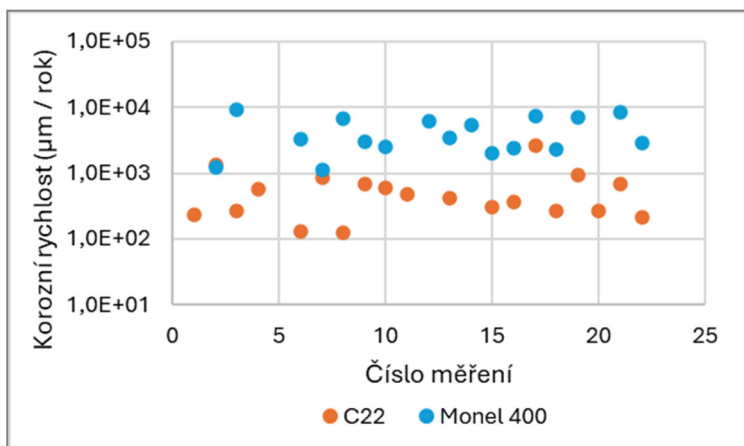
Žádná z vybraných slitin nevykazovala prudké změny chování při změnách koncentrace NaCl. Jasně patrné byly však změny mezi výsledky získanými při teplotě 25 °C a 60 °C, kde docházelo k velkým změnám v korozní rychlosti. Na změnu teploty nejhůře reagovala slitina 316L, kde docházelo ke zvýšení korozní rychlosti přibližně čtyřikrát, oproti výsledkům získaným při teplotě 25 °C. U této slitiny však byl během celého měření pozorován největší výkyv v hodnotách volných potenciálů, což bylo nejspíše způsobeno častými průrazy pasivní vrstvy při měření potenciodynamických křivek. Dlouhodobě nejnižší korozní rychlosti byly naměřeny u vzorků 316L a C22, jejichž hodnoty byly při teplotě 25 °C velmi podobné. Mezi vzorky C22 a 80A došlo k výraznějšímu odlišení v korozní rychlosti a volného potenciálu až při vyšších koncentracích NaCl (viz Obr. 1). Během celého experimentu vykazoval nejhorší vlastnosti monel 400, u kterého byl stabilně největší rozdíl ve volném potenciálu a zároveň byly naměřeny nejvyšší korozní rychlosti (viz Obr. 2). Tyto výsledky korespondují se stavy jednotlivých slitin po dlouhodobé expozici roztoku NaCl, přičemž největší změna byla patrná u monelu 400, na jehož povrchu došlo vytvoření silné, odhadem ve stovkách mikrometrů, vrstvy oxidačních produktů.

Z Obr. 1 je viditelné, že se korozní rychlosti obou slitin velmi podobají, až do měření číslo 8 a následně dochází ke změně. Toto zjištění podporuje původní myšlenku vlivu molybdenu na korozní odolnost

niklových slitin v roztocích chloridů. Slitina C22 obsahuje 12,5–14,5 hm. % molybdenu, zatímco slitina 80A molybden neobsahuje [2, 3].



Obr. 1: Naměřené hodnoty korozních rychlostí u slitin C22 a 80A



Obr. 2: Naměřené hodnoty korozních rychlostí C22 a monelu 400

Z Obr. 2 je patrný řákový rozdíl v korozních rychlostech mezi současným materiálem použitým v rektifikační koloně a slitinou C22, která v tomto experimentu vykazovala nejlepší korozní odolnost.

Závěry a diskuse

Výše popsaným experimentem byl ověřen předpoklad, pocházející ze zkušeností s korozními kupóny, o stabilitě slitiny C22. Dalším podstatným zjištěním byl velký vliv teploty na korozní odolnost slitin. Z tohoto důvodu je pokládán prvotní návrh náhrady monelu 400 v kritických součástech rektifikační kolony slitinou C22, a to hlavně v místech se nejvyššími teplotami. Druhým doporučením, které by vedlo k lepšímu pochopení korozní agresivity prostředí v zařízení, je instalace přímého monitoringu koroze, například na bázi rezistometrické metody.

Dalším krokem laboratorního měření v autoklávové smyčce bude testování niklových slitin s různým obsahem molybdenu, což povede k optimalizaci doporučeného materiálu. Zároveň budou podmínky upraveny tak, aby odpovídaly koloně při odstaveném provozu.

Literatura

1. ZSimpWin Software. <https://www.ameteks.com/products/software/zsimpwin> (accessed Nov 24, 2024).
2. NeoNickel, Alloy 80A. <https://www.neonickel.com/cs/alloys/all-alloys/alloy-80a>.
3. Ninesteel, Hastelloy C22. https://www.ninesteels.com/showproduct2.asp?id=746&gad_source=1&gclid=CjwKCAiAl4a6BhBqEiwAqvrquiV7EMIG7g9SwU3L8pKDBUu7kccs1L281OvAx5GrsUToEUQkrqOOwhoCaOgQAvD_BwE.

LABORATORNÍ PŘÍPRAVA KOMPOZITNÍCH SORBENTŮ PRO ODSTRAŇOVÁNÍ OXOANIONTŮ SELENU

Adéla Plachá, doc. Dr. Ing. Helena Parschová

Ústav energetiky, e-mail: plachad@vscht.cz

Klíčová slova: selen; seleničitany; selenany; iontová výměna; adsorpce

Úvod

Selen je důležité odstraňovat z vod používaných v elektrárnách, kde způsobuje korozi, i ze zdrojů vod pitných. Přesto, že je selen důležitým mikronutrientem pro člověka i další živé organismy, jeho nadlimitní koncentrace (limit 10 µg/l) v pitné vodě je velmi nebezpečná.

Selen, jako všechny ostatní prvky, podléhá biogeochemickému cyklu. Tento cyklus však znatelně mění antropogenní emise selenu, mezi které řadíme emise z tepelných elektráren a celou řadu průmyslových procesů [1].

Za účelem odstranění selenu ze zdrojů pitných vod jsou neustále vyvíjené a inovované různé metody. Používanou metodou odstranění oxoaniontů selenu z vodných roztoků může být chemická redukce, koagulace, typy biologického odstranění nebo právě iontová výměna zároveň s adsorpcí [2].

Použité metody

K přípravě kompozitních sorbentů byly použity matrice silně bazických anexů Lewatit MonoPlus M800 a Lewatit MonoPlus MP800. Matrice byly nejprve nasyceny chloridovými anionty promytím v koloně roztokem NaCl. Vysušený sorbent byl přidán do roztoku 20 % hm. FeCl₃ rozpuštěného v ethanolu a suspenze byla míchána. V posledním kroku byl znovu vysušený sorbent přidán do 25 % hm. roztoku amoniaku, tímto krokem byl vysrážen hydratovaný oxid železa v částicích matrice sorbentu.

Pro charakterizaci vzniklých kompozitních sorbentů bylo provedeno několik experimentů. Pro zjištění obsahu železa v kompozitu byl proveden rozklad v kyselém prostředí za vysoké teploty. Pro matrice i kompozity byly změřeny tlakové ztráty na vrstvě ionexu a byly zjištěny distribuce velikostí částic.

Vsádkovými pokusy byla otestována stabilita každého z kompozitů při různých hodnotách pH roztoku, bylo zjištěno optimální pH pro sorpci selenanů i seleničitanů a zkoumaná byla také selektivita sorbentů vůči oxoaniontům selenu s použitím dusičnanových a síranových doprovodných iontů.

Výsledky

Charakterizace kompozitů:



Obr. 1: Gelový kompozit



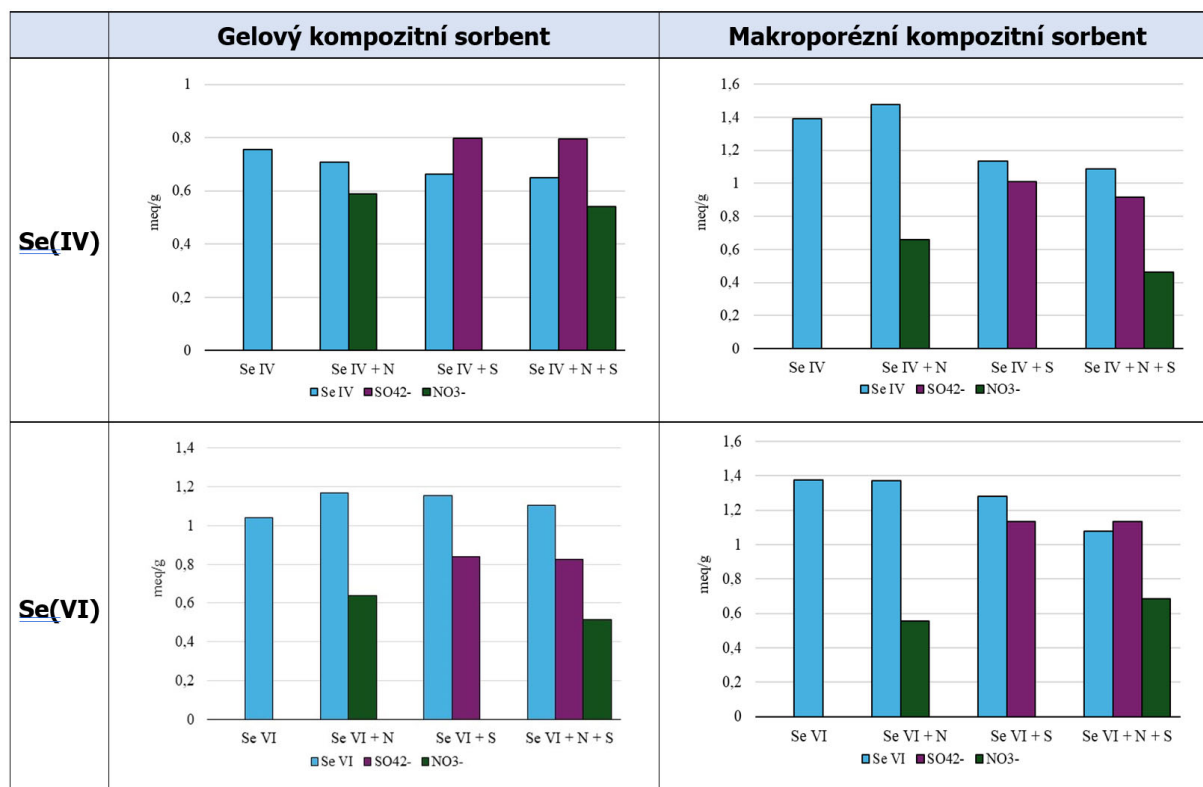
Obr. 2: Makroporézní kompozit

Vsádkové experimenty zkoumající vliv doprovodných iontů:

Každý experiment probíhal vždy s 500 ml pracovního roztoku, do kterého byl přidán 0,5 ml příslušného sorbentu. Hodnota pH byla pro makroporézní kompozit upravena na 4, pro gelový kompozit na hodnotu 3. Roztok byl třepán 144 h, v tomto časovém intervalu byly prováděny odběry.

Tabulka 1: Parametry pracovních roztoků

Pracovní roztoky		
$c(\text{SeO}_3^{2-}/\text{SeO}_4^{2-})$	0,2	mmol/l
$c(\text{SeO}_3^{2-}/\text{SeO}_4^{2-}); c(\text{NO}_3^-)$	0,2; 0,4	mmol/l
$c(\text{SeO}_3^{2-}/\text{SeO}_4^{2-}); c(\text{SO}_4^{2-})$	0,2; 0,2	mmol/l
$c(\text{SeO}_3^{2-}/\text{SeO}_4^{2-}); c(\text{SO}_4^{2-}); c(\text{NO}_3^-)$	0,2; 0,2; 0,4	mmol/l

**Obr. 3: Přehled grafů sledujících zachycené množství seleničitanů, selenanů a doprovodných aniontů v miliekvivalentech na gram každého ze sorbentů po 144 h experimentu****Závěr**

Měření tlakových ztrát potvrdilo, že oba kompozitní sorbenty nezvyšují hodnoty tlakových ztrát oproti původním matricím. Připravený makroporézní kompozit obsahuje 14 % hm. železa, to je o 10 % hm. více než gelový kompozit. Vsádkovými experimenty bylo zjištěno, že makroporézní kompozit uvolňuje železo do vodného roztoku již při pH 3, gelový sorbent při pH 2. Optimální pH pro sorpci aniontů selenu je pro makroporézní sorbent 4 a pro gelový sorbent 3. Doprovodné síranové a dusičnanové anionty sorpci aniontů selenu ovlivňují jen málo, přesto že se zjevně na sorbent zachycují. Vyšší účinnosti při zachytávání oxoaniontů selenu dosahuje makroporézní kompozit, jeho sorpční kapacita činí až 1,4 meq/g pro seleničitany i selenany. Tato hodnota však může klesat s rostoucím množstvím doprovodných aniontů v roztoku.

Literatura

1. Kaiming G., Yongfa L., Jiawei W., Zifeng S., Tao W., Pan W. (2024): Journal of Environmental Chemical Engineering.
2. Santos S., Ungureanu G., Boaventura R., Botelho C. (2015): Science of The Total Environment.

KOROZNÍ ODOLNOST OCELI EUROFER V PROSTŘEDÍ HLM (HEAVY LIQUID METAL)

Irina Episheva, Ing. Mariana Arnoult Růžičková, Ph.D.

Ústav energetiky; e-mail: epishevi@vscht.cz

Koroze; EUROFER; tekuté kovy; olovo; jaderný reaktor IV. generace

Úvod

Mezi slibné reaktory IV. generace patří rychlý množivý reaktor chlazený tekutým olovem (LFR – Lead Fast Reactor). Klíčovou výzvou doprovázející jeho vývoj je kompatibilita konstrukčních materiálů s vysoce korozivním chladicím médiem (při provozních teplotách 400 až 550 °C). Výzkumy ukazují, že tekuté olovo mění mikrostrukturu a povrchovou morfologii materiálů korozními mechanismy jako jsou oxidace, rozpouštění a eroze [1]. Existují dvě možnosti, jak zvýšit odolnost konstrukčních materiálů v tekutém olovu. První z nich je použití materiálů se zvýšenou odolností proti oxidaci, případně rozpouštění. V tomto směru se výzkum zaměřuje na AFA (alumina-forming austenitic) steels, případně aplikaci povlaků, zvyšujících odolnost povrchu. Druhou možností je využití inhibitorů koroze pro snížení agresivity prostředí. Za účinný nekovový inhibitor se považuje kyslík, jehož koncentraci v olovu je důležité sledovat. Při dostatečné koncentraci je schopen reakcí s hlavními složkami oceli (Fe, Cr) vytvořit ochrannou oxidickou vrstvu [2]. Optimální nastavení koncentrace kyslíku závisí mimo jiné i na provozní teplotě. Při teplotě 480 °C se za optimální koncentraci považuje 10^{-7} hm.%. Při koncentraci nižší než 10^{-8} hm.% dochází převážně k rozpouštění (SBA – solution based attack) a pokud koncentrace kyslíku přesáhne 10^{-6} hm.% [3], dochází na povrchu oceli k nadměrné tvorbě vnějšího oxidu, který není kompaktní a dochází k jeho snadnému odloupení [4, 5]. Tato práce je zaměřena na zkoumání dostupných poznatků o chování feriticko-martenzitické oceli Eurofer97 (složení viz Tab. 1) a legované oceli 1Al-Sc-Y ODS Eurofer v prostředí kapalného olova. ODS (oxide dispersion-strengthened) oceli využívají homogenně dispergované nano oxidy pro zvýšení mechanické a případně korozní odolnosti. Povrch oceli po expozici v olovu se hodnotí pomocí SEM-EDX a XRD.

Tabulka 1: Chemické složení ocelí v hm. %

Prvek	Fe	Cr	Mo	Ni	C	Si	Nb	W	Další prvky
hm. %	88,848	9,060	0,005	0,013	0,100	0,025	0,003	1,080	1,9485

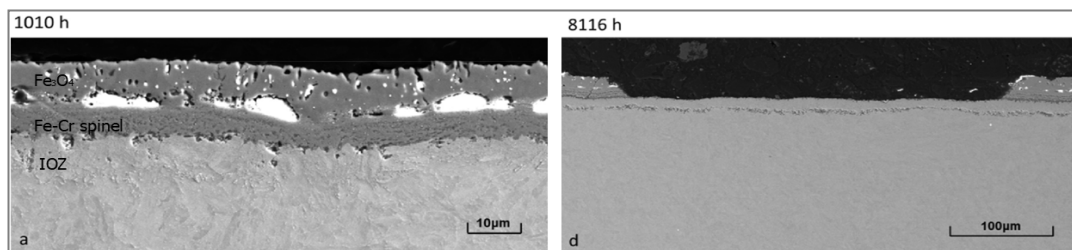
Použité metody

Expozice v čistém olovu (99,98%) se prováděla v neizotermické smyčce MATERIAL Test Loop (MATLoo) [6]. Ocel Eurofer97 byla testována 8116 h při 480 °C a 1×10^{-7} hm.% kyslíku. Ocel 1Al-Sc-Y ODS Eurofer byla testována 1000 h při 600 °C a 1×10^{-6} hm.% kyslíku. Sledování a řízení koncentrace kyslíku se provádělo pomocí kyslíkových senzorů na bázi Bi/Bi₂O₃ a Mo referenční elektrody. Na základě odezvy kyslíkových senzorů byla do systému dávkována redukční (Ar-6%H₂) nebo oxidační (Ar-10%O) směs. Mikrostruktura vzorku byla zkoumaná pomocí FEG/SEM (Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy) v režimu zpětného rozptylu elektronů (BSE) a STEM-EDS (Scanning/Transmission Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy) [7]. Fázové složení oceli a povrchové oxidové vrstvy bylo stanoveno pomocí XRD (X-ray diffractometry) [7] a EDX detektoru [6]. Korozní úbytek materiálu byl vypočten z rozdílu průměrů vzorku před a po expozici a tloušťky IOZ.

Výsledky

Po expozici vzorku v olovu s dostačující koncentrací kyslíku (1×10^{-6} hm. %) lze očekávat vytvoření duplexní oxidové vrstvy, která zahrnuje vnější vrstvu tvořenou magnetitem (Fe₃O₄) a vnitřní vrstvu, která se skládá ze spinelu (Fe(Fe,Cr)₂O₄ nebo Al₂O₃) a vnitřní oxidační zóny (IOZ) obsahující Cr₂O₃ [1]. Všechny tři vrstvy lze pozorovat na obrázku 1a, který získal Kosek a kol [6]. Povrch je zcela pokryt tlustou oxidovou vrstvou, v průběhu růstu vnějšího oxidu došlo k zabudování olova do vnější vrstvy, zde viditelné jako bílé oblasti. S rostoucí dobou expozice došlo pravděpodobně i vlivem proudění tekutého olova k odloupení vnějšího oxidu a případnému opakovanému růstu ochranné vrstvy. Ve vrstvě spinelu se vytvořily dutiny. Na obr. 1d je zřetelně vidět, že vlivem proudění, ale i díky velké

tloušťce vnějšího oxidu došlo k jeho odloupení a poškození ochranného charakteru. Úbytek materiálu po 8116 h činil 38 μm , kinetika ztráty byla lineární [6]. Legováním oceli Al by se měla zvýšit odolnost oceli proti korozi vytvořením oxidu Al_2O_3 na povrchu. Po expozici vzorku 1Al-Sc-Y ODS Eurofer v olovu byla na povrchu detekována složitá oxidová vrstva skládající se z magnetitu Fe_3O_4 , chromitu FeCr_2O_4 , eskolaitu Cr_2O_3 , korundu Al_2O_3 a částic olova (viz Obr. 2) [7]. Tato vrstva ale nebyla souvislá: přibližně 40 % povrchu bylo pokryto nodulemi Fe–O o průměrné tloušťce 1,1 μm . Vnitřní oxidaci vykazovalo 98 % povrchu, a to s průměrnou hloubkou 9 μm . SBA (zachycené EDS analýzou) postihlo přibližně 68 % povrchu do hloubky 7 μm . Celková tloušťka korozního poškození odpovídala součtu tlouštěk obou



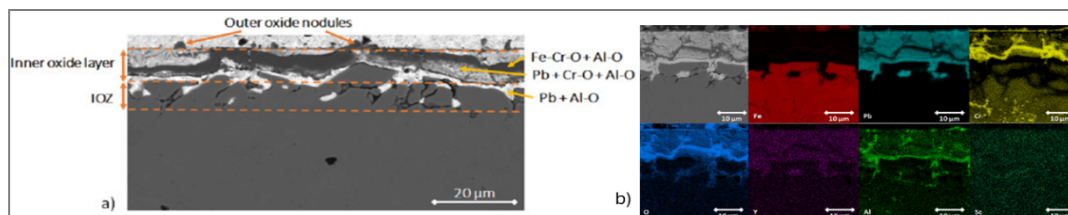
vrstev tedy 16 μm (9 μm – vnitřní oxidová vrstva a 7 μm – IOZ).

Obr. 1: SEM BSE snímky podélného řezu Eurofer97 po expozici a) 1010 h, d) 8116 h (převzato z [6])

Obr. 2: a) SEM BSE obraz řezu 1Al-Sc-Y ODS Eurofer, b) SEM-EDS mapová analýza ukazující redistribuci legujících prvků (převzato z [7])

Závěry a diskuse

Pro základní ocel Eurofer byla pozorována tvorba oxidických vrstev s logaritmickou kinetikou růstu, přičemž ztráta materiálu vykazovala lineární charakter. Tento rozdíl lze vysvětlit odlupováním



magnetitové vrstvy a pronikáním olova do mikrostruktury, což vedlo k méně účinné ochraně. Přítomnost vnitřní oxidové zóny (IOZ) a spinelu Fe-Cr poskytuje částečnou ochranu, ale nedokáže zcela zabránit degradaci materiálu. Naopak 1Al-Sc-Y ODS Eurofer vykazovala výrazně nižší ztrátu materiálu díky synergickému působení Al a Cr, které podporují tvorbu komplexních oxidových vrstev (FeCr_2O_4 , Cr_2O_3 , Al_2O_3). Přesto však tyto vrstvy byly nespojitě rozloženy, což umožnilo omezené pronikání Pb a O do materiálu. Zlepšení odolnosti legované oceli lze přičíst přítomnosti Al, přestože jeho obsah nebyl dostatečný pro vytvoření souvislé ochranné vrstvy Al_2O_3 . Zvýšení koncentrace Al by mohlo dále snížit korozní poškození a přispět k vytvoření stabilnější ochranné vrstvy.

Literatura

1. Gong X. et al. (2022): Environmental degradation of structural materials in liquid lead- and lead-bismuth eutectic-cooled reactors. Progress in Materials Science, Amsterdam.
2. Li N. (2002): Active control of oxygen in molten lead-bismuth eutectic systems to prevent steel corrosion and coolant contamination. Journal of Nuclear Materials, Elsevier, Amsterdam.
3. Gromov B. et al. (1995): Liquid Metal Systems. Heavy Liquid Metal Coolants, NY.
4. Wang W. et al. (2023): A Review of Corrosion Behavior of Structural Steel in Liquid Lead-Bismuth Eutectic. Crystals, MDPI, Basel, Switzerland.
5. Yeliseyeva O., Tsisar V., Zhou Z. (2013): Corrosion behavior of Fe-14Cr-2W and Fe-9Cr-2W ODS steels in stagnant liquid Pb with different oxygen concentration at 550 and 650°C. Journal of Nuclear Materials, Elsevier, Netherlands.
6. Kosek L., Rozumova L., Hojna A., Pazderova M. (2021): Performance of 9Cr Ferritic-Martensitic Steels in Flowing Lead for 8000 h. Journal of Nuclear Materials, Elsevier, Netherlands.
7. Pazderová M. et al. (2024): Liquid lead resistance and cracking of novel 1Al-Sc-Y ODS Eurofer steel. Journal of Nuclear Materials, Elsevier, Netherlands.

MOŽNOSTI VYUŽITÍ 3D TIŠTĚNÝCH KOMPONENTŮ V ENERGETICE

Bc. Ondřej Michal, doc. RNDr. Petr Sajdl, CSc.

Ústav energetiky; e-mail: michalr@vscht.cz

Klíčová slova: 3D tisk; austenitická ocel; rentgenová fotoelektronová spektrometrie; pyrolýza; sintrace

Úvod

Technologie 3D tisku se stává stále efektivnější výrobní metodou v různých průmyslových odvětvích díky své schopnosti zajistit rychlé prototypování, snížit odpad a vytvářet složité tvary, které není možné dosáhnout konvenčními metodami. V energetickém sektoru má 3D tisk kovových komponentů značný potenciál, zejména u teplosměnných ploch kondenzátorů a parogenerátorů v jaderných elektrárnách, které jsou obvykle předimenzované. Například místo tradičního trubkového systému by mohl být použit gyroidní systém, který má velkou povrchovou plochu, malý objem a nízké tlakové ztráty [1]. Další možnou aplikací je výroba náhradních dílů s optimalizací pro vyšší účinnost. Technologie pro 3D tisk kovů zahrnuje metodu „Selective Laser Melting“ (SLM), která využívá vláknové lasery o výkonu 500 W [2]. Další metodou tisku kovů je použití polymerního kompozitu, který je snadno tisknutelný na komerčně dostupných zařízeních využívajících technologii „Fused Deposition Modeling“ (FDM). U výtisků z tohoto kompozitu je následně odstraněno polymerní pojivo a zbylý kov se speče do pevného tvaru. Hlavním studovaným materiálem je austenitická ocel 316L, která je tisknutelná oběma metodami. Pro metodu FDM se používá filament BASF Ultrafuse® 316L, který se skládá z 90 hm. % austenitické oceli a 10 hm. % polymerního pojiva polyoxymethylen (POM). Pro metodu SLM budou vzorky vytištěny na tiskárně MX-Lab ve spolupráci s Ústavem materiálového inženýrství ČVUT. Na jednotlivých vzorcích vyrobených různými metodami tisku budou provedeny experimenty a výsledky budou porovnány s vlastnostmi korozivzdorné oceli vyrobené konvenčním způsobem.

Použité metody

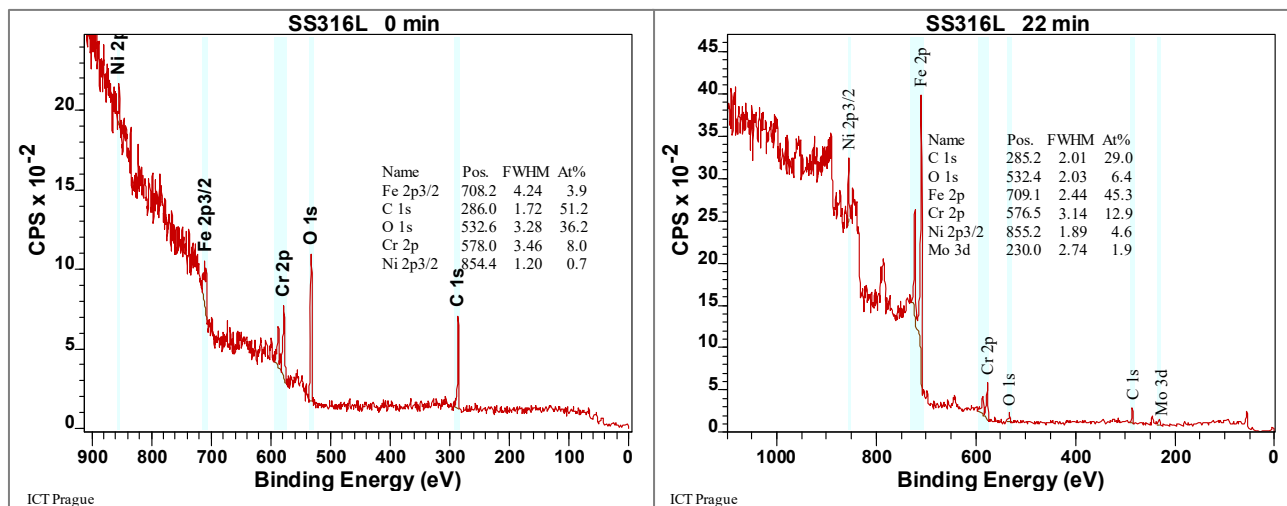
Vzorky kompozitního filamentu byly vytištěny na 3D tiskárně X1 Carbon od společnosti Bambu Lab. Pro odstranění pojiva byl vzorek ponořen do aluminy (pro zachování tvaru) a umístěn do korundového kelímku, který byl následně vložen do muflové pece při teplotě 500 °C na dobu 4 hodin. Po pyrolýze pojiva byl kelímek ponechán k vychladnutí, poté se do něj přidala vrstva grafitu jako ochrana proti oxidaci a opět se vložil do pece při teplotě 1200 °C po dobu 5 hodin. Na všech kovových vzorcích byla provedena XPS analýza, při níž byly vzorky odprašeny iontovým dělem a následně byly ozářeny rentgenovým zářením pro stanovení vazebné energie elektronů.

Výsledky

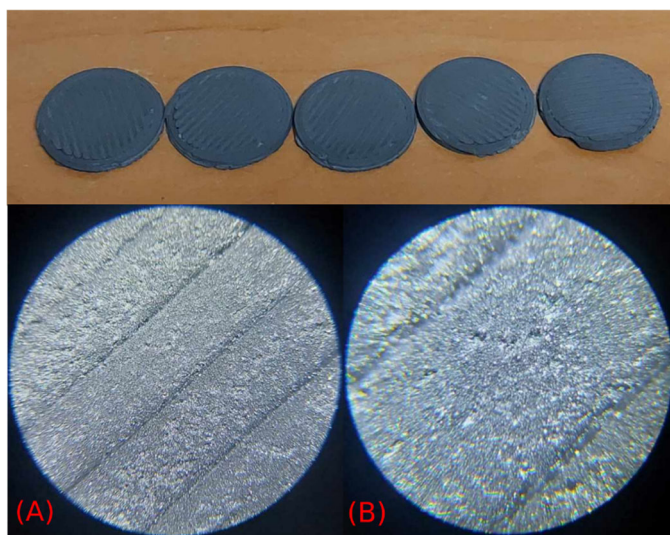
Tato část se zabývá rentgenovou fotoelektronovou spektrometrií konvenčně vyrobeného vzorku austenitické oceli 316L. Sleduje se změna hmotnostního zastoupení prvků obsažených v oceli v závislosti na době odprašování vzorku pomocí argonového iontového děla.

Tabulka 1: Hmotnostní zastoupení prvků na povrchu standardně vyrobeného vzorku 316L v závislosti na době odprašování stanovené pomocí XPS

Prvky	0 min	5 min	12 min	22 min
Fe	11,65 %	55,30 %	61,56 %	61,65 %
C	32,90 %	7,82 %	9,31 %	8,49 %
O	30,99 %	5,07 %	2,26 %	2,50 %
Cr	22,26 %	14,37 %	14,55 %	16,35 %
Ni	2,20 %	14,31 %	7,56 %	6,58 %
Mo	0,00 %	3,13 %	4,75 %	4,44 %



Obr. 1: XPS spektra vazebných energií po různé době odprašování vzorku 316L



Obr. 2: Vytiskované vzorky z kompozitního filamentu a snímky povrchu při 80× (A) a 160× (B) zvětšení

Závěry a diskuse

Práce je zatím v rané fázi vývoje a dosud je nedostatek dat pro směřodátný závěr ohledně vlastností 3D tištěných komponentů. Doposud bylo vytisknuto pět vzorků na FDM tiskárně a provedena XPS analýza standardně vyrobené oceli 316L. Pokud jde o výsledky XPS spekter pro tento vzorek, obsah uhlíku je abnormálně vysoký; podle normy ČSN by měl činit 0,03 hm. %. Tento zvýšený obsah uhlíku může být způsoben přítomností uhlovodíkových kontaminantů v atmosféře. Po odprašování se obsah uhlíku snížil, ale stále neodpovídá normě ČSN. Důvodem je, že pravděpodobnost interakce argonového kationtu s uhlíkem je velmi malá ve srovnání s ostatními prvky. V budoucnu se plánuje provést XPS analýzu na vytisknutých vzorcích a zaměřit se na experimentální stanovení elektrochemických a mechanických vlastností všech vzorků.

Literatura

1. Kus K., Wójcik M., Malecha Z., Rogala Z. (2024): Numerical and experimental investigation of the gyroid heat exchanger. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 231, 125882. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2024.125882>.
2. Zhang C., Ouyang D., Pauly S., Liu L. (2021): 3D printing of bulk metallic glasses. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 145, 100625. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100625>.

ENERGETICKÉ VLASTNOSTI PELETOVANÉHO TUHÉHO ALTERNATIVNÍHO PALIVA

Vojtěch Fiala, doc. Ing. Michael Pohořelý, Ph.D., Ing. Josef Farták, Ph.D.

Ústav energetiky; e-mail: fialav@vscht.cz

Klíčová slova: TAP; palivo-energetické vlastnosti; fluidní spalování; recyklace; cirkulární ekonomika

Úvod

V roce 2030 bude v České republice podle platné legislativy zakázáno skládkování využitelných složek odpadu, což zahrnuje odpady, které lze recyklovat nebo energeticky využít. Tento krok je součástí snahy omezit negativní dopady na životní prostředí a podporovat cirkulární ekonomiku. Kromě recyklace a opětovného využití materiálů představuje důležitou možnost pro využitelný odpad jeho přeměna na energii. Peletované tuhé alternativní palivo (TAP) je v této oblasti perspektivním kandidátem, protože má potenciál částečně nahradit české hnědé uhlí v teplárnách a elektrárnách využívajících technologii fluidního spalování. Tato práce se zaměřuje na hodnocení palivo-energetických vlastností peletovaného TAP, mezi které patří obsah vlhkosti, popela, chloru, rtuti a hodnoty výhřevnosti. Tyto parametry byly sledovány a vyhodnoceny v časovém období od ledna do července roku 2024. Získané výsledky byly statisticky zpracovány a následně porovnány s normou ČSN EN ISO 21640 - *Tuhá alternativní paliva - Specifikace a třídy* a s jinými palivy jako uhlí a dřevní biomasa.

Použité metody

Stanovení obsahu vody (W) ve vzorku bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 21660-3 - *Tuhá alternativní paliva – Stanovení obsahu vody metodou sušení v sušárně – Část 3: Voda v analytickém vzorku pro obecný rozbor*, tj. vysušením vzorku v analytické sušárně do konstantní hmotnosti na dvě desetinná místa při teplotě 105 ± 2 °C. Po ukončení měření byl vzorek zvážen a byla pozorována změna hmotnosti. Vzorek z každého měsíce byl analyzovaný třikrát. Stanovení prchavé hořlaviny (V) ve vzorku bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 22167 - *Tuhá alternativní paliva - Stanovení obsahu prchavé hořlaviny*, tj. vysušený vzorek byl umístěn do pece rozehráté na 900 ± 10 °C, v peci byl ponechán 7 min pro uvolnění prchavé hořlaviny. Po ukončení měření byl vzorek zvážen a byla pozorována změna hmotnosti. Vzorek z každého měsíce byl analyzovaný třikrát. Stanovení obsahu popela (A) ve vzorku bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 21656 - *Tuhá alternativní paliva - Stanovení popela*, tj. vzorek byl spálen v muflové peci do konstantní hmotnosti. Po ukončení měření byl vzorek zvážen a byla pozorována změna hmotnosti. Vzorek z každého měsíce byl analyzovaný třikrát. Stanovení výhřevnosti (Q_i) vzorku bylo stanoveno dle normy ČSN EN ISO 21654 - *Tuhá alternativní paliva - Stanovení spalného tepla a výhřevnosti*, tj. vzorek byl umístěn do spalovací cely s roztokem NaOH, a spálen v kalorimetru IKA 2000. Kalorimetr poskytl hodnotu spalného tepla a ta byla přepočítána na výhřevnost. Vzorek z každého měsíce byl analyzovaný třikrát. Stanovení obsahu Cl, F a Br ve vzorku bylo provedeno dle normy ČSN EN 15408 *Tuhá alternativní paliva – Metody stanovení obsahu síry, chloru, fluoru a bromu*, tj. byl použit roztok NaOH (dále jen označen, jako výplach) z předchozího kroku, ve kterém byly rozpuštěny kyselé spaliny. Výplach byl přefiltrován do 200ml baňky a baňka byla doplněna po risku demineralizovanou vodou. Takto připravený výplach byl ještě pětkrát naředěn. Připravený výplach byl dále analyzován iontovou chromatografií. Vzorek z každého měsíce byl analyzovaný třikrát. Elementární složení paliva (obsah C, H, N, S) bylo stanoveno měřením na přístroji Elementar vario EL Cube firmy Elementar. U každého měsíce bylo měření provedeno pětkrát. Stanovení rtuti (Hg) ve vzorku bylo provedeno na přístroji AMA 254 (Altec spol. s r.o.).

Výsledky

Všechny naměřené výsledky byly statisticky vyhodnoceny a byly srovnány vývoje vlastností během časového intervalu do grafu. K vybraným výsledkům, dle normy ČSN EN ISO 21640 – *Tuhá alternativní paliva – Specifikace a třídy*, byly přiřazeny třídy a specifické kódy pro každý měsíc (viz Tab. 1).

V Tab. 2 je uvedeno porovnání palivo-energetických vlastností TAP a vybraných českých hnědých uhlí a vybraného zástupce dendromasy a agrobiomasy. Bylo zjištěno, že studovaný TAP se výrazně liší zejména vysokým obsahem chloru proti uvedeným referenčním palivům (viz Tab. 2). V porovnání s uhlím má TAP také nižší obsah N a S, a naopak má vyšší hodnoty výhřevnosti, vyšší obsah prchavé

hořlaviny a vyšší obsah H. V porovnání s biomasou má TAP vyšší obsah C, H, popelu a vyšší hodnoty výhřevnosti.

Tabulka 1: Vyhodnocení tříd a kódů TAP podle normy ČSN EN ISO 21640

Měsíc	Vlastnost							Celkový kód
	Q _i ^d		Cl ^d		Hg			
	Průměr- MJ/kg	Třída	Průměr- hm. %	Třída	Medián- mg/MJ	80. percentil mg/MJ	Třída	
Leden	28,2	1	0,8	3	0,010	0,011	1	1.3.1.
Únor	29,6	1	1,0	3	0,007	0,008	1	1.3.1.
Březen	28,4	1	1,1	4	0,008	0,009	1	1.4.1.
Duben	26,6	1	0,9	3	0,005	0,006	1	1.3.1.
Květen	27,5	1	1,7	5	0,003	0,004	1	1.5.1.
Červen	29,8	1	0,9	3	0,005	0,007	1	1.3.1.
Červenec	29,0	1	0,9	3	0,003	0,005	1	1.3.1.

Tabulka 2: Porovnání vlastností TAP s jinými palivy

Vlastnost	Jednotka	Uhlí ČSA	Uhlí Šverma	Uhlí Vršany	Uhlí Tušimice	Biomasa smrk	Biomasa kukuřice	TAP	
								průměr	±
popel, A ^d	% hm.	27,3	22,5	38,8	41,0	0,500	4,40	13,2	0,565
prchavá hořlavina, V ^d	% hm.	39,5	42,2	34,9				82,7	1,03
Q _s ^d	MJ·kg ⁻¹	20,7	22,8	16,6	11,8	20,3	18,5	30,6	0,288
Q _i ^d	MJ·kg ⁻¹	19,8	21,2	15,4	9,80	18,9	17,3	28,4	0,288
C ^d	% hm.	52,4			64,8	50,0	48,0	68,0	1,47
H ^d	% hm.	4,20			5,70	6,10	6,00	10,0	0,307
N ^d	% hm.	0,800			1,20	0,200	0,800	0,400	0,00346
S celk	% hm.	1,10			1,80	<0,01	0,200	0,100	0,000478
Hg	mg·kg ⁻¹	0,240	0,402	0,245				0,200	0,0481
Cl ^d	mg·kg ⁻¹	200	84,6	79,1	80,0	<0,01	0,300	10449	3100
F ^d	mg·kg ⁻¹	136	178	262				163	0,326

Závěry a diskuse

Na základě provedených analýz peletovaného tuhého alternativního paliva bylo zjištěno, že palivo má v průběhu delšího časového úseku (7 měsíců) obdobné vlastnosti. To znamená, že jeho použití ve stávajících teplárnách a elektrárnách využívající technologii fluidního spalování je z dlouhodobějšího hlediska díky stabilitě ve vlastnostech možné. Vzhledem k emisním limitům musí provozovatel zařízení věnovat vyšší pozornost emisím chloru, jelikož v TAP je jeho obsah výrazně vyšší než v jiných palivech. Hlavní příčinou je, že do TAP se dostává i nežádoucí PVC. Emise chloridů se mohou odstranit přidáním vyšších objemů zásaditých reagentů během úpravy spalin. Použité reagenty mohou být hydroxid vápenatý, nebo hydrogenuhličitan sodný.

Literatura

1. ČSN EN ISO 21640: Tuhá alternativní paliva - Specifikace a třídy.
2. ČSN EN ISO 21660-3: Tuhá alternativní paliva - Stanovení obsahu vody metodou sušení v sušárně - Část 3: Voda v analytickém vzorku pro obecný rozbor.

VYLUHOVATELNOST FOSFORU Z ČISTÍRENSKÉHO KALU A PRODUKTU JEHO PYROLÝZNÍHO ZPRACOVÁNÍ

Bc. Stella Špirochová, Dr. Ing. Jaroslav Moško, Ph.D., Ing. Josef Farták, Ph.D.

Ústav energetiky, e-mail: spirochs@vscht.cz

Klíčová slova: fosfor; pyrolýza; čistírenský kal; sludgechar; vyluhovatelnost

Úvod

Fosfor, hlavní složka fosforečných hnojiv, je primárně získáván z neobnovitelné fosfátové horniny. Ta je společně s fosforem zapsána na seznam kritických materiálů EU, proto je nutné nakládat se sekundárními zdroji fosforu udržitelně. Jedním z jeho potenciálních zdrojů je čistírenský kal a produkty jeho termochemického zpracování, například sludgechar, který vzniká při zpracování čistírenského kalu pyrolýzou. Aby mohl být tento materiál efektivně využit jako pomocná půdní látka, je důležité znát mimo jiné celkový obsah fosforu a jeho biologickou dostupnost [1]. Cílem práce bylo stanovit v kalu a ve sludgecharu celkový obsah fosforu a kovů, se kterými je fosfor v těchto materiálech převážně vázán (Fe, Al, Mg, Ca, Na, K). Dále bylo cílem posoudit vliv pyrolýzy kalu na vyluhovatelnost fosforu ve vodě a v neutrálním citranu amonném a posoudit vliv mletí na vyluhovatelnost fosforu z obou materiálů.

Použité metody

Byl proveden tlakový rozklad obou materiálů jednak v konc. HNO_3 a jednak ve směsi konc. HNO_3 a konc. HCl (3:1, lučavka Leffertova). Na základě zjištěného obsahu fosforu a hmotností tuhých zbytků po rozkladech byla posouzena účinnost rozkladu obou kyselin pro dané materiály (Tab. 1). Pro stanovení celkového obsahu prvků byl použit účinnější rozklad směsí kyselin (Tab. 2). Celkový obsah zájmových kovů byl stanoven pomocí AAS, hliník a fosfor pomocí ICP-OES. Fosfor rozpustný ve vodě byl stanoven dle normy ČSN EN 15958, fosfor rozpustný v neutrálním citranu amonném (NAC) podle ČSN EN 15957. Citran se přirozeně vyskytuje v půdním roztoku a extrakce NAC slouží k odhadu biologické dostupnosti fosforu u hnojiv. Obě extrakce byly provedeny s nemletými a s jemně mletými vzorky kalu a sludgecharu (Obr. 1). V jednotlivých extraktech byl stanoven obsah zájmových kovů pomocí stejných metod jako v rozkladech (Obr. 2). Obsah fosforu v jednotlivých extraktech byl stanoven pomocí ICPOES a pomocí normované gravimetrické metody (ČSN EN 15959) (Tab. 3).

Výsledky

Tabulka 1: Srovnání minerálních kyselin použitých k tlakovému rozkladu, obsah fosforu se u hnojiv vyjadřuje jako P_2O_5 .

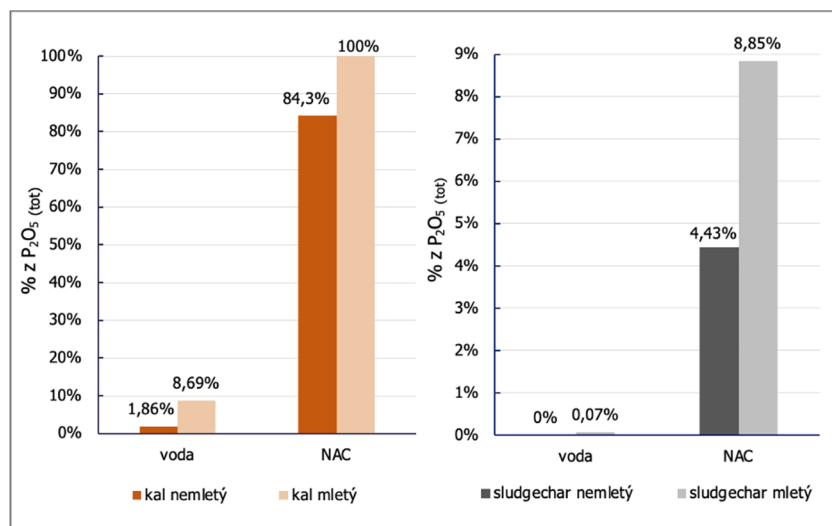
Vzorek	Rozklad	P [hm. % ^d]	P_2O_5 [hm. % ^d]	Rozložená hmotnost [%]
Kal	$\text{HCl} + \text{HNO}_3$	1,83	4,19	91,1
	HNO_3	1,53	3,50	88,6
Sludgechar	$\text{HCl} + \text{HNO}_3$	3,40	7,78	73,5
	HNO_3	2,34	5,36	64,2

Tabulka 2: Celkový obsah zájmových prvků ve vzorcích, vše v [hm. %^d]

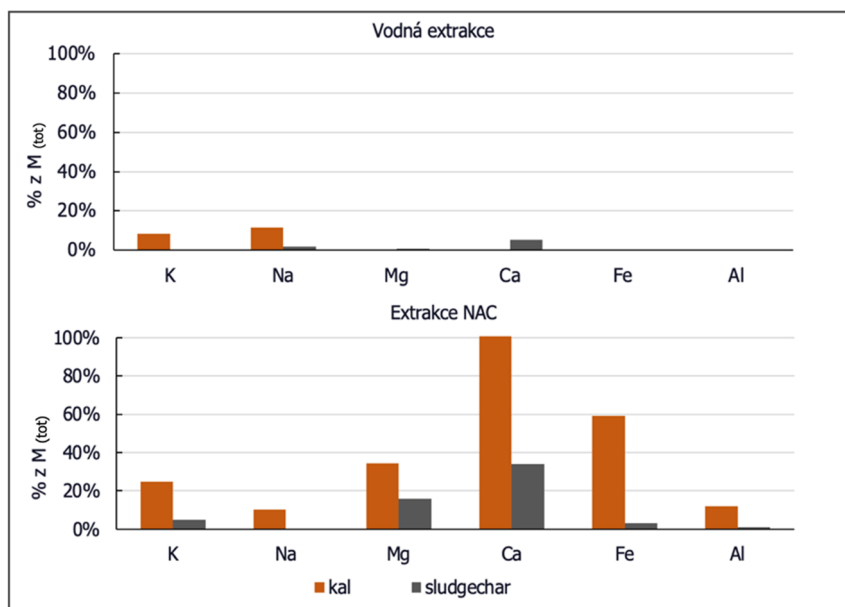
Vzorek	P	Fe	Al	Ca	Mg	K	Na
Kal	1,83	3,00	1,41	0,94	0,53	0,38	0,13
Sludgechar	3,40	5,75	2,62	1,68	0,89	0,69	0,18

Tabulka 3: Porovnání metod použitých ke stanovení obsahu fosforu v extraktech NAC

Metoda	Kal nemletý (NAC)	Kal mletý (NAC)
Gravimetrie [W_P hm. %]	$1,49 \pm 0,07$	$1,82 \pm 0,08$
ICP-OES [W_P hm. %]	$1,54 \pm 0,11$	$1,85 \pm 0,03$



Obr. 1: Obsah fosforu ve vodném extraktu a v extraktu NAC, fosfor vyjádřen jako P_2O_5 vzhledem k celkovému obsahu P_2O_5 ve vzorcích stanoveném rozkladem Lučavkou Leffertovou



Obr. 2: Obsah kovů v extraktech nemletých vzorků, vyjádřeno vzhledem k celkovému obsahu daného kovu ve vzorcích stanoveném rozkladem Lučavkou Leffertovou

Závěry a diskuse

Rozklad obou vzorků směsí HCl a HNO_3 byl účinnější, než rozklad pouze HNO_3 . Pomocí AAS a ICP-OES bylo potvrzeno, že roztok NAC účinně převádí do roztoku sloučeniny Ca, Fe, Mg, a Al, čímž dochází i k uvolnění fosforu vázaného s těmito kovy. Vlivem pyrolýzy kalu dochází k zakoncentrování celkového fosforu a dalších nutrientů v kalu, zároveň je však výrazně snížena jejich rozpustnost ve vodě i v NAC. Mletí zvýšilo rozpustnost fosforu v NAC u obou vzorků. Sludgechar při potenciální aplikaci do půdy nepřispívá k eutrofizaci vod a teoreticky může fungovat jako stabilní dlouhodobá zásoba fosforu. Dalším environmentálním aspektem aplikace sludgecharu do půdy zůstává obsah těžkých kovů a jejich stabilita.

Literatura

1. Hušek M., Moško J., Pohořelý M. (2022): Sewage sludge treatment methods and P-recovery possibilities: Current state-of-the-art. *Journal of Environmental Management*, 315, 115090.

ŘÍZENÍ VELMI NÍZKÝCH KONCENTRACÍ ROZPUŠTĚNÉHO KYSLÍKU VE VODNÝCH ROZTOCÍCH

Jakub Bernad, doc. RNDr. Petr Sajdl, CSc.

Ústav energetiky, e-mail: bernadj@vscht.cz

Klíčová slova: kyslík; argon; rozpustnost plynů; PID regulátor; difúze přes membránu; korozní děje; řízení koncentrace; oxymetr; Henryho zákon; smyčka zpětné vazby; automatické řízení

Úvod

Při dlouhodobých korozních experimentech a v některých chemických režimech energetických zařízení je nezbytné nejen monitorovat, nýbrž i řídit velmi nízké (řády desítek/stovek $\mu\text{g/l}$) koncentrace rozpuštěného kyslíku, jehož přítomnost může výrazně ovlivnit výsledky experimentu či korozní stav zařízení. Cílem tohoto výzkumu bylo navrhnout, sestavit, naprogramovat, otestovat a kalibrovat zařízení toho schopné. V současnosti je tato regulace prováděna převážně třemi způsoby:

1. regulace pomocí předpřipravené směsi plynů
2. dávkování kyslíku do systému pomocí vysoce přesných ventilů
3. udržování dynamické rovnováhy mezi rozpuštěnými plyny

Nevýhodou první metody je její ekonomická náročnost, kde cena za dlouhodobý korozní experiment může dosáhnout hodnot vyšších desítek tisíc Kč. Její přesnost navíc může kolísat vlivem chemických reakcí v zařízení. Druhá metoda vyžaduje extrémně přesné ventily schopné regulovat velice nízké průtoky plynů. Třetí metoda je ekonomicky nejméně náročná, relativně přesná, a navíc umožňuje naprogramovat gradient koncentrace kyslíku v závislosti na čase, což poskytuje zajímavé příležitosti pro budoucí korozní experimenty, a proto bylo toto řešení zvoleno pro tento výzkum.

Použité metody

Zařízení se skládá z oxymetru Orbisphere 410/K/W1C00000 se sondou Orbisphere K1100-S00, silikonové difúzní membrány ve tvaru válce, zásobní tlakové láhve s argonem 4.6, zásobního rezervoáru o objemu 15 l (roztok 12 l, směs plynů 3 l), vodního uzávěru, isokratického jednopístového čerpadla Kappa 10 HPLC Pump, převodníku proudu na napětí, PID regulátoru a zápisníku dat na bázi Arduina (počítač Arduino NANO, 12bit převodník analog/digital, relé, slot a zápisník na SD kartu, RTC hodiny) a soustavy dvou elektrických ventilů bükert 255-A-VAG1/2. Koncentrace rozpuštěného kyslíku je regulována přírůstkem a poklesem množství O_2 . Přírůstek je způsoben difúzí kyslíku přes silikonovou membránu do roztoku, zatímco pokles je aktivně řízen ovládním průtoku argonu do zásobního rezervoáru, kde mění parciální tlak kyslíku, a tak dle Henryho zákona [1] i koncentraci rozpuštěného kyslíku. Přírůstek O_2 a objemový průtok argonu jsou považovány za konstantní, přičemž možné mírné odchylky jsou vzhledem k samořídící povaze zařízení nepodstatné. Veličinou nejvíce ovlivňující rozpustnost, a tedy i koncentraci plynů je teplota, ale jelikož byly experimenty prováděny za laboratorních teplot, i její vliv je zařízení schopné kompenzovat.



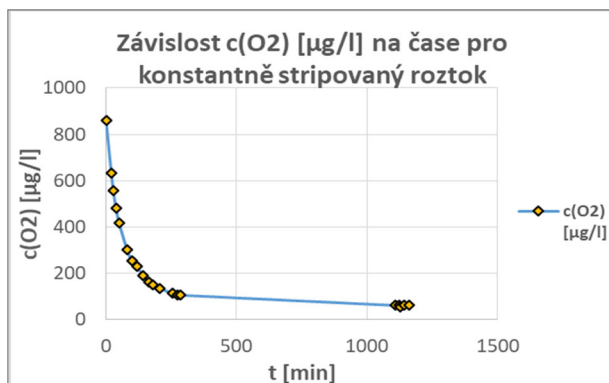
Obr. 1: Experimentální smyčka zařízení



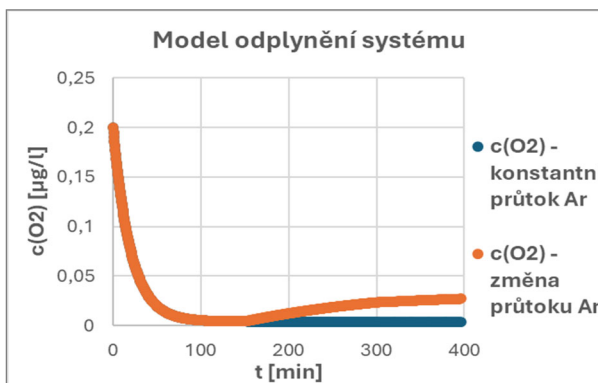
Obr. 2: PID regulátor a zápisník dat

Výsledky

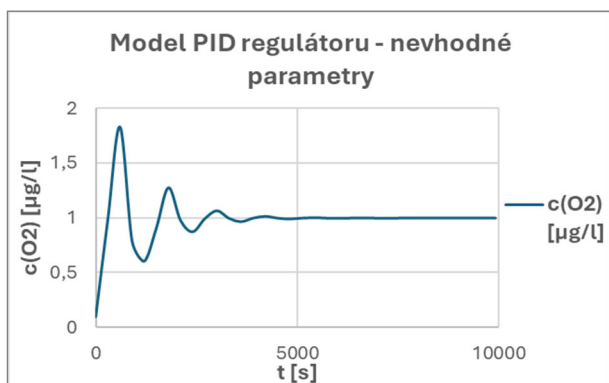
Byla postavena experimentální smyčka (viz Obr. 1) a sestaven a naprogramován PID regulátor [2] (viz Obr. 2). Z dat získaných při odplynění zásobního rezervoáru byl sestaven model chování rezervoáru (viz Obr. 3). Za pomoci tohoto modelu byl sestrojen další zkušební model, na kterém byl ilustrován efekt snížení průtoku Ar v daném čase (viz Obr. 4). Konečně byl sestrojen simulační model pro samotné zařízení, pomocí kterého byly navrženy parametry pro zkoušku zařízení (viz Obr. 5 a Obr. 6).



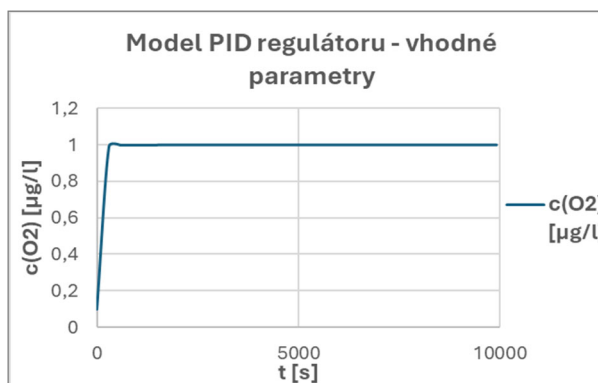
Obr. 3: Závislost získaná při odplynění



Obr. 4: Model při změně průtoku Ar



Obr. 5: Model s nevhodnými parametry



Obr. 6: Model s vhodnými parametry

Závěry a diskuse

Byl navržen, sestaven a naprogramován převodník technického standardu (4-20 mA na 0-5 V), zápis naměřených koncentrací kyslíku v závislosti na čase na datadisk a PID regulátor. Byla zkonstruována experimentální smyčka, jejíž funkčnost byla úspěšně odzkoušena. Dále byl vytvořen simulační model závislosti koncentrace O_2 na čase, jenž umožňuje předběžně testovat konstanty pro regulátor. Konečně byly navrženy prvotní konstanty pro PID regulátor a byl proveden první test parametrů.

V budoucnosti je cílem přidat míchání roztoku v zásobním rezervoáru, vyladit parametry pro PID regulátor pomocí dlouhodobých experimentů, vyměnit elektrické ventily a vyzkoušet použití pouze jednoho ventilu, přesunout difúzní membránu do uzavřeného systému s technickým vzduchem, aby nedocházelo k okyselení roztoku oxidem uhličitým, naprogramovat možnost změny gradientu koncentrace v časovém toku, zpřesnit a zefektivnit program PID regulátoru a přidat uživatelské rozhraní pro jednodušší volbu cílové koncentrace.

Literatura

1. Cohen P., et al. (1992): The ASME Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems: Index, American Society of Mechanical Engineers.
2. Unbehauen H. (2009): CONTROL SYSTEMS, ROBOTICS AND AUTOMATION - Volume II: System Analysis and Control: Classical Approaches-II, EOLSS Publications.

REPASE ELEKTRODIALYZNÍHO MODULU A JEHO IMPLEMENTACE DO EDI APARATURY

Alexander Kollmann, doc. Ing. Luděk Jelínek Ph.D., Bc. Abdullah Karatas

Ústav energetiky; e-mail: kollmannl@vscht.cz

Klíčová slova: elektrodialýza; membránový modul; odpadní solanky

Úvod

Rostoucí instalovaná kapacita offshorových větrných elektráren vytváří v povětrnostně bohatých dnech přebytek elektrické energie, která nemusí mít okamžité využití a tím vytváří nestabilitu elektrické přenosové soustavy a nežádoucí fluktuaci cen na trhu s elektřinou. Výroba vodíku navázaná na fluktuující produkci energie obnovitelných zdrojů je zajištěna technologií Proton Exchange Membrane (PEM) elektrolýzy, kde nepravidelné dodávky elektřiny nemají vliv. Tento způsob výroby je označován jako nepřímý a předchází mu úprava vody v podobě odsolení mořské vody.

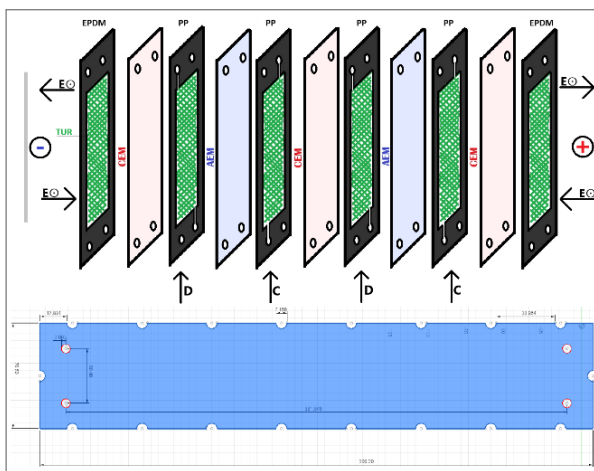
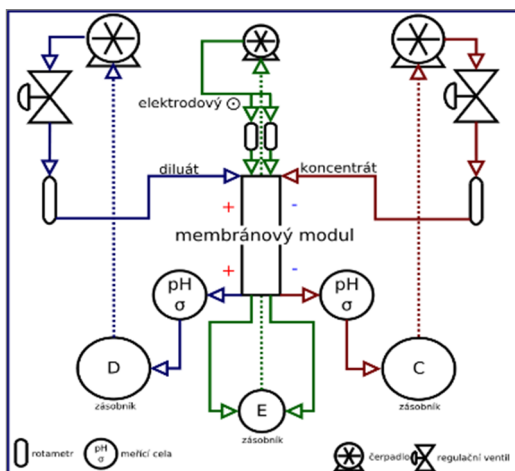
S každým industriálním produktem se bezesporu pojí alespoň nějaká forma odpadu. Není tomu jinak ani s výrobou odsolené vody. Postupné inovace v membránových technologiích a optimalizace energetické náročnosti vedly k rozšíření technologie do širšího komerčního užití. Tato popularita sebou přinesla i problematiku v podobě negativního ovlivnění ekosystémů v místech vypouštění solanky [1].

Tato práce se soustředí na problematiku solanky a nahlíží na její další možnou recyklaci pomocí elektrodialyzního (ED) membránového modulu. Po kompletní přestavbě stávajícího elektro-deionizačního (EDI) modulu na ED modul byly sledovány změny konduktivity a pH koncentráту a diluátu s cílem získání metodiky pro vyšší zakoncentrování solanky. Snižování množství vody v solance má pozitivní vliv na energetickou náročnost dalších technologií (např. odparek) které umožní získat odpadní krystalickou sůl, kterou bude možno skládkovat nebo ji případně dále využít.

Použité metody

Pro vytvoření nákrešů byl použit modelovací program Autodesk Fusion, ve kterém byly překresleny iontově výměnné membrány, distanční vložky (spacers) a elektrodová těsnění. Vytvořené výkresy byly využity k preciznímu vyřezání těchto komponent z polymerních fólií (PP pro spacers a EPDM pro těsnění) pomocí laserové gravírký Crealty Laser Falcon 2.

ED modul byl sestaven za využití komponent stávajícího EDI modulu od společnosti MemBrain, přesné zapojení je na Obr. 1. Migrace iontů je zajištěna stejnosměrným elektrickým proudem z usměrňovače (není součástí nákresu), Detailní zapojení modulu je nastíněno ve schématu Obr. 2.



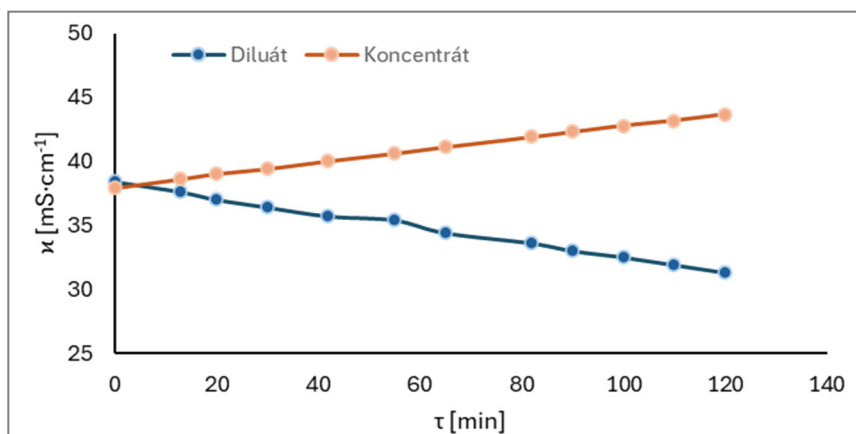
Obr. 1: Schéma zapojení EDI aparatury

Obr. 2: Schéma sestavení membránového modulu

Membrány použité v tomto zapojení jsou anion výměnná membrána AMH PP 61198 a kation výměnná membrána CMH PP 61207. Systém měření konduktivity a pH je řešen průtočnou celou za výstupem koncentrátu a diluátu před vstupem do zásobního odměrného válce příslušného roztoku. Měření probíhá pomocí dvou sad instrumentů inoLab Level 1 s pH elektrodou SenTx 21 a vodivostní elektrodou TetraCon 325. Průtoky byly měřeny rotametry.

Výsledky

V této fázi experimentu bylo dosaženo pouze pilotního zkoušky, kde byly udržovány průtoky koncentrátu a diluátu na 50 l/h a 25 l/h pro roztok elektroodvápěcí. Dále byly zaznamenávány parametry jednotlivých cirkulovaných roztoků na výstupu z membránového modulu s cílem ověření funkčního sestavení aparatury. Pilotní měření bylo provedeno s roztokem mořské soli (35 g/l). Změna konduktivity v průběhu experimentu je vyobrazena na Obr. 3.



Obr. 3: Graf vývoje konduktivity diluátu a koncentrátu v závislosti na čase pilotního měření

Závěry a diskuse

Součástí membránového modulu byly mimo původních elektrod a přítlačných desek kompletně vyměněny. K úspěšné implementaci ED modulu do původní EDI aparatury bylo klíčové k dosažení těsnosti, tento předpoklad byl naplněn a umožnil provést pilotní měření k ověření funkčnosti aparatury. Na Obr. 3 lze pozorovat zvyšující se konduktivitu koncentrátu, která je vysvětlena migrací iontů z diluátu do roztoku koncentrátu. Na základě tohoto trendu byla potvrzena funkčnost ED modulu. Tato zjištění jsou základem pro další experimenty, kde nasazení různých membrán s kombinací temperanční lázně cirkulačních roztoků povedou k určení vhodné metodiky recyklace solanky [2].

Literatura

1. Farràs P., Strasser P., Cowan A. J. (2021): Water electrolysis: Direct from the sea or not to be? *Joule*, 5(8), 1921–1923. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2021.07.014>.
2. Oddonetto T. L., Deemer E., Lugo A., Cappelle M., Xu P., Santiago I., Walker W. S. (2024): Assessment of salt-free electrodialysis metathesis: A novel process for brine management in brackish water desalination using monovalent selective ion exchange membranes. *Desalination*, 118160. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.118160>.

STUDIUM KINETIKY KOROZE SLITINY 800H V SUPERKRITICKÉ VODĚ

Bc. Eva Bažantová, Ing. Mariana Arnoult Růžicková, Ph.D.

Ústav energetiky, e-mail: bazantov@sch.t.cz

Klíčová slova: gravimetrie; hmotnostní příbytek; hmotnostní úbytek; exfoliace; depozice; moření; oxidická vrstva

Úvod

Studium korozní kinetiky v superkritické vodě má v současné době velký význam, neboť do budoucna se plánuje rozšíření využití superkritické vody, a to zejména v oblasti energetiky, z důvodů zvyšující se termické účinnosti energetických cyklů. Příkladem může být superkritickou vodou chlazený jaderný reaktor (SCWR). Superkritická voda však vykazuje zcela odlišné interakce s materiály než voda běžná. V současné době se u využívaných tlakovodních reaktorů pro pokrytí paliva používají zirkoniové slitiny. Tyto slitiny však v superkritické vodě podléhají korozi, proto je nutné hledat nové vhodné materiály. Vhodnými kandidáty jsou slitiny se zvýšeným obsahem niklu. Jednou z těchto slitin je právě ocel 800H. Korozní kinetika popisuje rychlost a průběh koroze. Lze ji měřit pomocí elektrochemických a gravimetrických metod. Tato práce je zaměřena na gravimetrické metody [1, 2].

Použité metody

V této práci byla měřena korozní kinetika pomocí gravimetrie. Gravimetrií lze vyhodnotit korozní rychlost na základě sledování hmotnostních příbytků (přírůstků) nebo úbytků. V případě hmotnostního příbytku je vzorek testované oceli zvážen na počátku, poté je umístěn do autoklávu, kde jsou nasimulovány příslušné podmínky testování (teplota, tlak, obsah kyslíku). Po expozici v autoklávu je vzorek zvážen znovu. Rozdíl hmotnosti vzorku po expozici a před expozicí odpovídá hmotnosti přibylého oxidantu (kyslíku) na povrchu vzorku a nazývá se hmotnostní příbytek. Hodnota hmotnostního příbytku bývá ovšem často ovlivněna tzv. exfoliací, při které dochází k odloučení části korozní vrstvy z povrchu vzorku. Dále může být hmotnostní přírůstek ovlivněn depozicí, kdy dochází k vysrážení korozních produktů a nečistot z jiných míst autoklávu na povrchu vzorku [3]. Druhou možností je zjištění hmotnostního úbytku. Vzorek je opět zvážen na počátku a po expozici v autoklávu. Poté je umístěn do roztoku, který rozpouští korozní produkty – oxidickou vrstvu. Tento proces se nazývá moření neboli descaling. Vzorek je v pravidelných časových intervalech vážen a zaznamenává se pokles hmotnosti. Z grafického záznamu poklesu hmotnosti se určí hmotnost vzorku po odmoření (vzorek bez korozních produktů). Rozdíl hmotnosti vzorku na počátku a po odmoření odpovídá hmotnostnímu úbytku [4].

Výsledky

Byly zjištěny hmotnosti oxidických korozních produktů vzniklých korozi pomocí hmotnostního příbytku - $m_{\text{oxid,WG}}$ a hmotnostního úbytku $m_{\text{oxid,WL}}$, a hmotnost korozních produktů odstraněných mořením $m_{\text{oxid,desc.}}$. Hmotnosti korozních produktů $m_{\text{oxid,WG}}$ a $m_{\text{oxid,WL}}$ byly spočítány z hodnoty hmotnostního příbytku WG a úbytku WL, které se ovšem vztahují buď pouze ke hmotnosti kyslíku (WG) nebo k hmotnosti odkorodovaného kovu (WL). Proto došlo k přepočítání na oxid pomocí hmotnostního podílu kovu ve vzniklém oxidu $f_{\text{m/ox}}$, který má pro vznikající oxidy (nejčastěji magnetit, směsné spinely Fe, Cr a Ni, a oxid chromitý) střední hodnotu 0,7. Výsledná hmotnost je vztahována k ploše vzorku S.

Vzorový výpočet pro $m_{\text{oxid,WG}}$ a $m_{\text{oxid,WL}}$:

$$m_{\text{oxid,WG}} = \frac{(WF-WI)/S}{(1-f_{\text{m/ox}})} = \frac{WG}{(1-f_{\text{m/ox}})} \qquad m_{\text{oxid,WL}} = \frac{(WI-WD)/S}{f_{\text{m/ox}}} = \frac{WL/S}{f_{\text{m/ox}}}$$

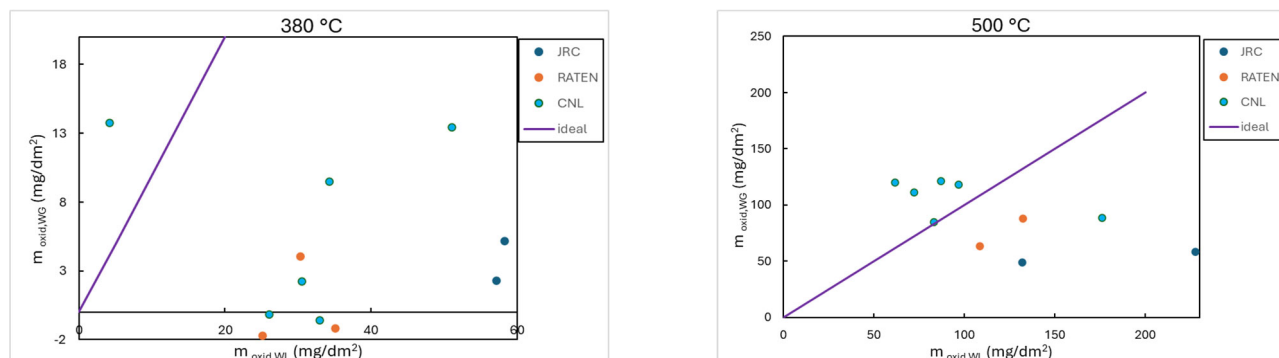
Vzorový výpočet pro určení hmotnosti oxidů odstraněných mořením:

$$m_{\text{oxid,Desc.}} = \frac{WF-WD}{S}$$

Kde: WI je hmotnost vzorku před expozicí, WF je hmotnost po expozici a WD je hmotnost vzorku po odmoření.

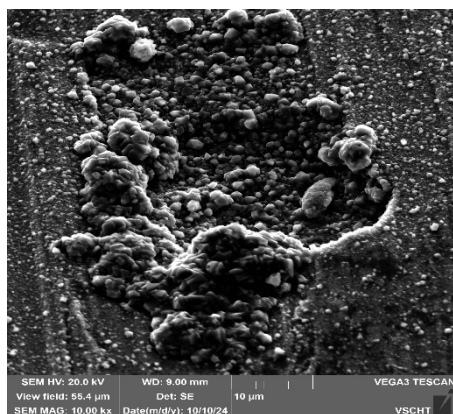
Celkem byly takto zjištěny hmotnosti korozních produktů pro 21 vzorků exponovaných v různých laboratořích: JRC, RATEN a CNL, které byly exponovány při teplotách 380 °C a 500 °C a tlaku 25 MPa

(v CNL při 23 MPa). Následně byly hodnoty $m_{\text{oxid,WG}}$ znázorněny v závislosti na $m_{\text{oxid,WL}}$ v grafech, zvláště pro jednotlivé teploty. V ideálním případě, kdy by nedocházelo ani k exfoliaci ani k depozici, by obě hodnoty hmotnosti korozního produktu měly být stejné (fialová přímka na Obr. 1). U vzorků exponovaných při 380 °C je však hodnota hmotnostního příbytku pod uvedenou přímkou, což je způsobeno exfoliací korozního produktu. U vzorků z laboratoří JRC a RATEN, které byly exponovány při 500 °C je exfoliace rovněž patrná. Hodnoty hmotnostních příbytků vzorků ze CNL, exponovaných při 500 °C, se nachází naopak nad přímkou, což odpovídá depozici.



Obr. 1: Porovnání hmotností oxidů korozních produktů spočítaných z hmotnostních přírůstků a úbytků pro vzorky exponované při 380 °C a 500 °C

Vzorky byly před mořením sledovány pod elektronovým mikroskopem. Na Obr. 2 je patrná prohlubeň, která odpovídá exfoliaci. Dále jsou viditelné spinelové struktury krystalů korozních produktů.



Obr. 2: Zobrazení exfoliace na povrchu vzorku

Závěr

Ze získaných dat vyplývá, že metoda hmotnostního přírůstku je velice ovlivněna exfoliací, případně depozicí. Proto je vhodné zároveň určit hmotnostní úbytky a data mezi sebou porovnat.

Literatura

1. Bartoníček R. (1966): Koroze a protikoroze ochrana kovů, 1st ed.; Academia, nakladatelství Československé akademie věd: Praha. 720.
2. Groysman A. (1998): Corrosion for everybody; Springer. 368, 97-148.
3. Guzonas D., Penttilä S., Cook W., Zheng W., Novotny R., Sáez-Maderuelo A., Kaneda J. (2016): The reproducibility of corrosion testing in supercritical water—Results of an international interlaboratory comparison exercise. Corrosion Science, p. 147–156.
4. Edwards M., Rousseau S., Novotný R., Gong B., Fulger M. et. al (2022): The reproducibility of corrosion testing in supercritical water—Results of a second international interlaboratory comparison exercise. Journal of Nuclear Materials, p. 1–13.

STANOVENÍ KOROZNÍ RYCHLOSTI AUSTENITICKÉ OCELI 310S V SUPERKRITICKÉ VODĚ GRAVIMETRICKÝMI METODAMI: POROVNÁNÍ HMOTNOSTNÍCH PŘÍRŮSTKŮ A ÚBYTKŮ

Bc. Viachaslau Radzeuski, Ing. Mariana Arnoult Růžicková, Ph.D.

Ústav energetiky, e-mail: radzeusv@vscht.cz

Klíčová slova: SCW; korozivzdorné oceli; korozní rychlost; korozní kinetika; 310S

Úvod

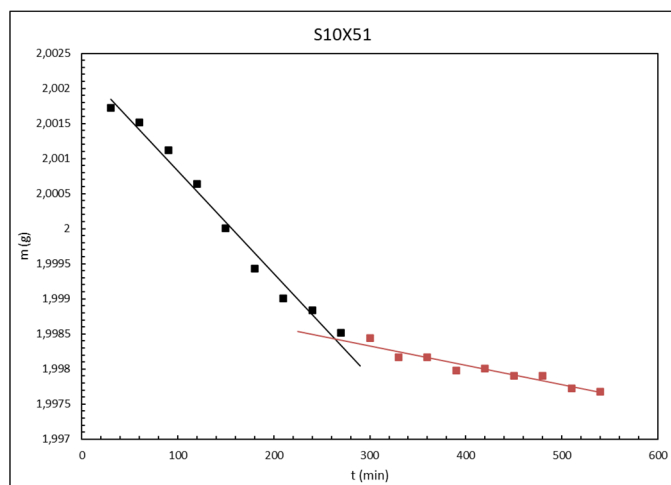
Tato práce se zabývá stanovením korozní rychlosti austenitické oceli 310S v prostředí superkritické vody pomocí gravimetrických metod. Cílem výzkumu je porovnat hmotnostní přírůstky a úbytky vzorků této oceli, které byly vystaveny účinkům superkritické vody v různých laboratořích. Experimenty probíhaly v různých časových intervalech a při odlišných teplotách. Součástí práce bylo moření vzorků podle normovaného postupu, na základě kterého byly vyhodnoceny a vypočítány hodnoty hmotnostních změn.

Použité metody

Práce spočívala v moření vzorku ve dvou roztocích v podobě cyklů. Byly použity roztoky s následujícím složením, viz Tab. 1. Předem zvážené vzorky byly ponořeny do roztoku č. 1 (viz Tab. 1) po dobu 30 minut. Roztok byl předem přehřát ve vodní lázni na teplotu 90 °C. Po uplynutí 30 minut byly vzorky propláchnuty vodou, vysušeny a zváženy. Dále byly vzorky umístěny do roztoku č. 2 (viz Tab. 1) na dobu 30 minut, následně byly opět vysušeny a zváženy. Hmotnostní úbytky vzorků byly stanoveny jako průsečík lineárních částí závislosti hmotnosti na čase, (viz Obr. 1). Strmá část (černé body) značí rozpouštění oxidické vrstvy, pozvolná část (červená) značí rozpouštění podkladového kovu.

Tabulka 1: Složení roztoků použitých na moření

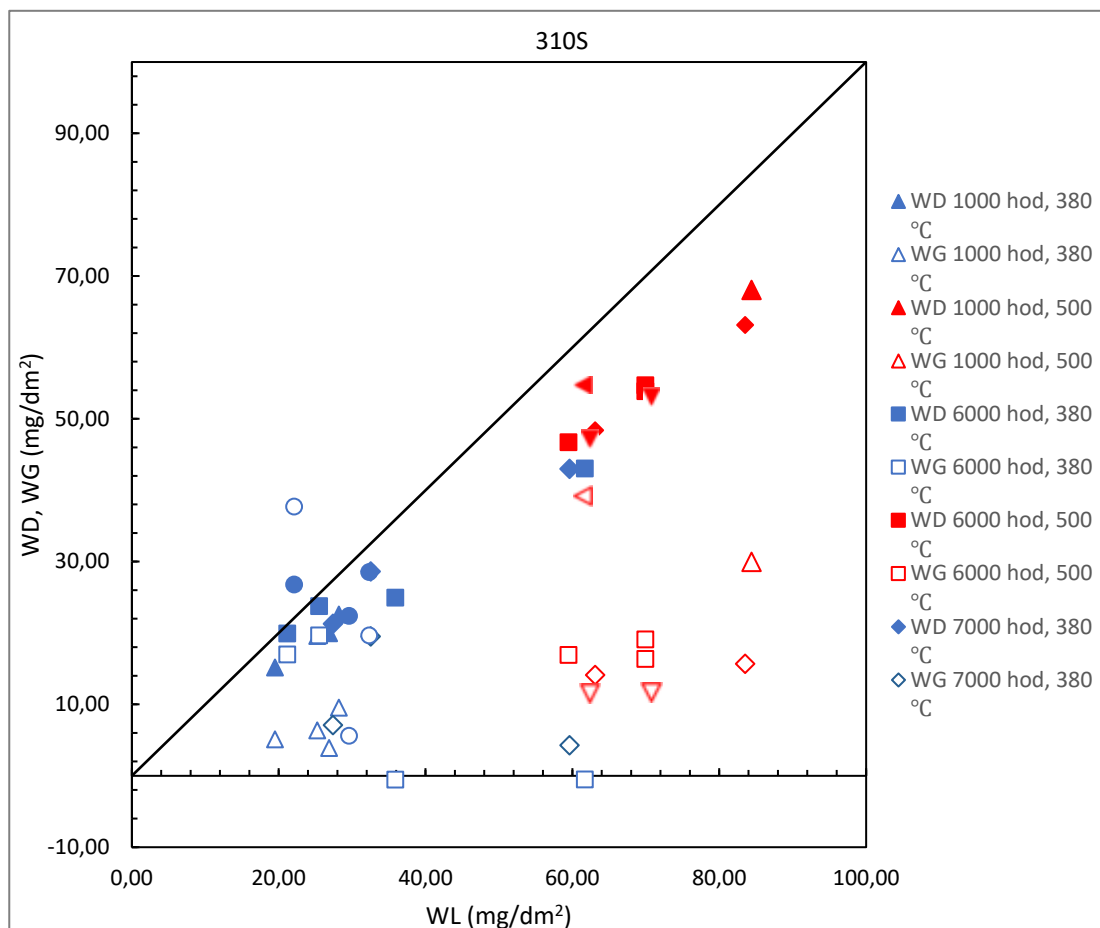
Komponenta	Složení (hm. %)	
	Roztok č. 1	Roztok č. 2
Kyselina citrónová	2	0
Citrát amonný	5	0
Kyselina ethylendiamintetraoctová - disodná sůl (EDTA)	0,5	0
Manganistan draselný	0	10
Hydroxid sodný	0	4
Voda	Balance	Balance



Obr. 1: Graf úbytku hmotnosti vzorku oceli 310S č. S10X51

Výsledky

Ve výsledku byly porovnány hmotnosti oxidické vrstvy získané třemi způsoby: z rozdílu hmotností vzorku před a po odmoření (WD), z výpočtu na základě hmotnostního přírůstku s předpokladem, že kyslík tvoří přibližně 30 % celkové hmotnosti oxidické vrstvy (WG), a z hmotnosti kovu přeměněného na oxid (WL) za předpokladu, že zastoupení železa v oxidické vrstvě je přibližně 70 % a že její průměrná molární hmotnost odpovídá molární hmotnosti magnetitu (Fe_3O_4) (viz Obr. 2) [1].



Obr. 2: Hmotnosti oxidické vrstvy vypočtené přes WG, WD a WL

Závěry a diskuse

Bylo provedeno moření 23 vzorků, u kterých byly zjištěny hodnoty WG, WD a WL. Hmotnost oxidu, vypočtená na základě množství železa přeměněného na oxid, by měla představovat nejspolehlivější hodnotu. Výrazné rozdíly mezi výsledky WG, WD a WL jsou způsobeny exfoliací oxidické vrstvy, jejím rozpouštěním a usazováním nečistot na povrchu, které nejsou součástí oxidu. To potvrzuje potřebu provádět stanovení hodnoty WL pro dosažení reprezentativních výsledků. Z hlediska korozního chování vykazuje austenitická ocel 310S dobré antikorozní vlastnosti a je vhodným materiálem pro použití v prostředí superkritické vody.

Poděkování: Tato práce byla financována z programu EU Horizont 2020 EURATOM (H2020-NFRP 2019/2020) na základě grantové dohody č. 945234 (ECC-SMART).

Literatura

1. Edwards M., et al. (2022): *The reproducibility of corrosion testing in supercritical water—Results of a second international interlaboratory comparison exercise*. Journal of Nuclear Materials. 565, p. 153759.

FORMULACE NÍZKOAROMATICKÉHO AUTOMOBILOVÉHO BENZÍNU

Elnur Asadullayeu, Ing. Hugo Kittel, CSc., MBA, Ing. Dan Vrtiška, Ph.D.

Ústav udržitelných paliv a zelené chemie; e-mail: elnur.asadullayeu@vscht.cz

Klíčová slova: nízkoaromatický benzín; reformulovaný benzín; komponenty benzínu; vlastnosti komponent benzínu; aromáty v benzínu

Úvod

Automobilový benzín (BA) představuje směs velkého množství chemických sloučenin. Vyrábí se mísením více kvalitativně odlišných komponent. Žádná z používaných komponent samostatně nesplňuje všechny normované požadavky BA, stanovené v současnosti ČSN EN 228. Pokud se týká chemického složení, současné BA obsahují sloučeniny $C_4 - C_{12}$, převážně uhlovodíky nebo kyslíkaté sloučeniny. Přítomné v ropě jsou n-alkany, ale pro BA jsou nevhodné kvůli nízkým oktanovým číslům (OČ), i-alkany, ale v nedostatečné koncentraci a nevhodné struktuře, cykloalkany mají nízké OČ, benzen a alkylované monoaromáty, ale opět v nedostatečné koncentraci. Primární benzíny z destilace ropy nesplňují kvalitativní požadavky BA, vlastnosti musejí být technologicky modifikovány. OČ uhlovodíků se zvyšuje katalytickým reformováním a krakováním, izomerizací a alkylací. Alkeny v ropě obsažené nejsou, jejich zdrojem jsou termické a katalytické krakování. Alkoholy, nejčastěji ethanol, představují v BA biokomponentu neropného původu. Etery jsou syntetické produkty na bázi bioalkoholu a i-butenu [1]. Speciální komponenty jako aceton, alkyl-levulináty atd. nejsou zatím pro výrobu BA k dispozici v dostatečném množství. Kvalitativní požadavky na BA se neustále vyvíjejí a takový BA se označuje jako „reformulovaný“. Např. bylo zakázáno použití aditiv olova, manganu a železa, postupně je snižován obsah aromátů (zejména benzenu) a alkenů, zvyšuje se obsah kyslíkatých složek a biosložek.

Zdrojem aromátů v BA jsou reformát a těžký FCC benzín. Nejčastěji se v BA vyskytují toluen, xyleny, etylbenzen a aromáty C_9 . Obsah benzenu je striktně limitován (max. 1 % obj.). Výhodami aromátů jsou vysoké OČVM, nízká těkavost, vysoký energetický obsah na jednotku objemu a jejich syntéza katalytickým reformováním poskytuje zdroj vodíku pro rafinérii. Nevýhodami aromátů je obsah benzenu, který je karcinogenní a obecně tvorba uhlíkatých částic při spalování (PM_{10} a $PM_{2,5}$). Nejvíce exponovanými zeměmi Evropy z hlediska koncentrace uhlíkatých částic jsou Srbsko a Česká republika, vztaženo na počet obyvatel [2].

Vývoj kvality BA v rámci jejich reformulace směřuje k nízkému obsahu aromátů, zejména benzenu. Ambice snížit obsah aromátů v BA plošně pod 20 % obj. ale není publikována. Nízkoaromatický BA byl představen v Austrálii v roce 2005, firmou BP, pod názvem „Opal“, s OČVM 91, se záměrem chránit životní prostředí původních obyvatel [3, 4]. Mezi nízkoaromatické BA lze zařadit i palivo E85, tj. směs benzínu a čistého ethanolu. V současné době je palivo E85 nejrozšířenější v Brazílii a USA, nabízí se i v ČR, pro FFVs [5].

Cílem práce bylo vytvořit databázi vlastností komponent BA, analyzovat rozhodující vlastnosti dostupných komponent metodami implementovanými na VŠCHT, vytvořit jednoduchý model mísení BA, odhadnout nezbytný minimální obsah aromátů v BA z dostupných komponent, aby produkt odpovídal ČSN EN 228 a posoudit výpočtem alespoň 2 formulace BA bez aromátů.

Použité metody

Tabulka 1: Analytické metody použité pro analýzu komponent

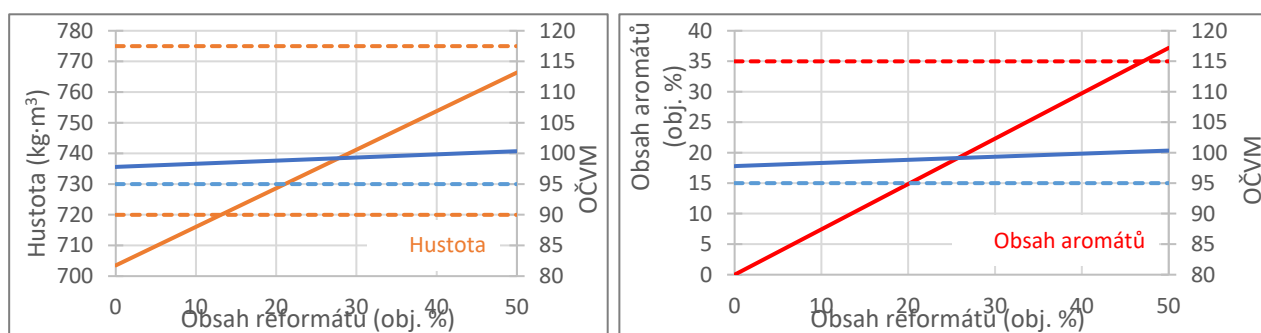
Norma	Vlastnost	Přístroj
ČSN EN 12185	Hustota	Anton Paar DMA 4000, metoda oscilační U-trubice, 5 ml vzorku
ČSN EN 13016-1	Tlak par	Grabner Instruments MINIVAP VPSH, 5 ml vzorku
ČSN EN 3405	Destilační zkouška	Herzog HDA 620, Normalab NDI 440, 100 ml vzorku
ČSN EN 1601	Obsah kyslíkatých látek	Agilent 6890N, GC-FID, 1 ml vzorku
	Uhlovodíkové složení	Agilent 6890N, GC-FID, 1 ml vzorku

Vlastnosti byly ověřovány pro komponenty a složky reálně používané pro výrobu BA, obsažené v databázi.

Výsledky

Vytvořená databáze zahrnuje 26 komponent BA, z toho 13 obsahujících kyslík. 18 komponent jsou čisté chemické sloučeniny. OČMV komponent se pohybuje v rozmezí 66-129, OČMM 82-105, tlak par 0-116 kPa, hustota 646-859 kg/m³, obsah alkenů 0-100 % obj., aromátů 0-77,9 % obj. a kyslíku 0-49,9 % hm. Pro 21 dostupných komponent byly některé vlastnosti analyticky ověřeny metodami uvedenými v tab. 1. Výraznější rozdíly s publikov

anými údaji byly zjištěné pouze pro tlak par n-butanolu, alkylátu a lehkého FCC benzinu. Z údajů v databázi byla ověřována závislost OČVM a OČMM na hustotě a bodu varu komponent a konstatováno, že není statisticky významná. Totéž bylo ověřováno pro alkoholy a ethery, kde tato závislost významná byla. Kyslíkaté složky s vyšším bodem varu mají obecně nižší oktanové číslo. Analýzou dat byla potvrzena očekávaná závislost tlaku par komponent na jejich bodu varu. V MS Excel byl vytvořen jednoduchý model mísení BA, založený na objemové aditivitě vlastností komponent. Z více dostupných hodnot vlastností komponent, na základě literární rešerše a vlastních analýz, byly zvoleny nejpravděpodobnější hodnoty. Pomocí tohoto modelu byla odhadnuta nejnižší koncentrace aromátů, se kterou lze připravit BA vyhovující ČSN EN 228, viz Obr. 1.



Obr. 1: BA s minimálním obsahem reformátu a aromátů, vyhovující ČSN EN 228

Nízkoaromatický BA obsahoval 13,2 % obj. reformátu, tj. 9,8 % obj. aromátů. OČVM bylo 98,5 a hustota 720,1 kg/m³. Dále byla ověřována formulace nearomatického BA na bázi ethanolu, ETBE, i-butanolu, izomerátu a alkylátu. S použitím těchto komponent se BA splňující ČSN EN 228 připravit nepodařilo. Problém představovalo zejména splnění požadavku na hustotu (byla <725 kg/m³) a obsah kyslíku (byl >3,7 % hm.).

Závěry a diskuse

V rámci tohoto projektu byla vytvořena databáze vlastností základních komponent BA. Pomocí analytických metod dostupných na VŠCHT byly analyzovány klíčové vlastnosti dostupných komponent. Na základě získaných dat byl sestaven jednoduchý model mísení komponent BA. Tento model byl následně použit k výpočtu formulací BA s nízkým obsahem aromátů, obsahujícím min. 13,2 % obj. reformátu, 9,8 % obj. aromátů a splňujícím ČSN EN 228. Nearomatický BA na bázi ethanolu, ETBE, i-butanolu, alkylátu a izomerátu splňující ČSN EN 228 se formulovat nepodařilo. Hlubší literární rešerše, příprava modelu mísení na bázi lineárního programování, studium dalších formulací BA a laboratorní ověření vlastností připravených směsí budou předmětem bakalářské práce, která na tento projekt naváže.

Literatura

1. Blažek J., Rábl V. (2006): Základy zpracování a využití ropy; VŠCHT.
2. Paisi N., Kushta J., Pozzer A., Violaris A., Lelieveld J. (2024): Health effects of carbonaceous PM2.5 compounds from residential fuel combustion and road transport in Europe. *Scientific Reports*, 14 (1), 1530. DOI: 10.1038/s41598-024-51916-9.
3. Australia B. (2004): Product specification: OPAL, www.bp.com.
4. d'Abbs P., Shaw G., Field E. (2017): The impact of subsidized low aromatic fuel (LAF) on petrol (gasoline) sniffing in remote Australian indigenous communities. *Substance Abuse Treatment, Prevention, and Policy*, 12 (1), 38. DOI: 10.1186/s13011-017-0121-6.
5. Johnson C., Moriarty K., Allemen T., Santini D. (2021): History of Ethanol Fuel Adoption in the United States: Policy, Economics, and Logistics; United States. <https://www.osti.gov/biblio/1832224>.

VZNIK A LIKVIDACE ODPLYNŮ V RAFINERIÍCH A PETROCHEMICKÝCH PROVOZECH

Nikola Dejlová, Ing. Bc. Hugo Kittel, CSc., MBA, prof. Ing. Tomáš Herink, Ph.D.

Ústav udržitelných paliv a zelené chemie; e-mail: dejlovan@vscht.cz

Klíčová slova: DCPD; TEROX; odplyn; emise CO₂; dusík; benzen

Úvod

Regulování emisí oxidu uhličitého představuje centrální problém současného světa. Zaměřuje se na kontrolu a regulaci uvolňování CO₂ do atmosféry. Průmysl a energetika jsou nejvýznamnějším zdrojem emisí CO₂. Snižování emisí CO₂ v průmyslu je proto klíčové. Evropské emisní povolenky jsou účinným prostředkem při snižování emisí a jsou klíčovým faktorem pro dosažení budoucích emisních cílů Evropské unie. Průmyslový a energetický sektor musí v současnosti prokazovat množství vypouštěných emisí skleníkových plynů pomocí těchto povolenek. Jedna povolenka umožňuje vypustit do atmosféry 1 t CO₂.

V rafinérském a petrochemickém průmyslu nezanedbatelný zdroj emisí CO₂ představuje spalování odplynů. Odplyny jsou směsí lehkých uhlovodíků a vznikají jako vedlejší technologický produkt, např. plyny z vakuotvorného systému destilací, odplyny z oxidace asfaltů, koncový plyn z výroby síry, úniky z technologických jednotek přes pojistňovací ventily, pohybem hladiny kapaliny v nádržích s pevnou střechou a při odstavování a najíždění jednotek. Množství odplynů lze snížit rekuperací, absorpcí nebo adsorpcí a následným využitím. Uhlovodíky v odplynech jsou likvidovány katalytickou oxidací, spalováním na flérách nebo ve speciálních zařízeních, kde především vznikají emise především CO₂. Emise ze zařízení podléhají dle Zákona o ochraně ovzduší č. 201/2021 poplatkům.

Cílem práce bylo vypracovat postup výpočtu odplynů a emisí CO₂ z jejich likvidace spalováním na výrobně dicyklopentadienu (DCPD), která představuje high-tech technologii v Orlen Unipetrol RPA Litvínov a výpočet integrovat do informačního a řídicího systému jednotky. Na jednotce DCPD totiž existovaly pochybnosti o množství vykazovaných emisí CO₂, tudíž byl důležité verifikovat postup výpočtu.

Použité metody

Studovaná výrobní DCPD – Zpracovává lehký pyrolýzní benzín, ze kterého se v systému 4 sériově zařazených kolon získává dicyklopentadien s čistotou 82-90 %. Odplyny na jednotce DCPD vznikají z vakuotvorných systémů a ze skladovacích zásobníků při pohybech hladiny, např. při plnění autocisteren. Do tohoto systému je navíc průběžně přidáván dusík. Odplyny se průběžně spalují na jednotce TEROX, která je součástí výroby DCPD. Jednotka využívá princip termické oxidace za vysokých teplot a odplyny jsou konvertovány na CO₂. Stabilní teplota v jednotce je udržována proměnným přídatkem zemního plynu.

Množství zemního plynu a odplynů do jednotky TEROX, pro výpočet emisí CO₂, bylo získáno z informačního a řídicího systému výroby PI OSI Soft. Odebrané vzorky odplynu byly analyzovány na plynovém chromatografu Agilent 7890A. Pro ověření správnosti měřených údajů, byly pomocí softwaru ASPEN HYSYS simulovány reálné podmínky na jednotce DCPD, zahrnující různé situace, které by na jednotce mohly nastat. Maximální emise z jednotky byly odhadnuty substitucí všech uhlovodíků v odplynu benzenem, který má ze všech uhlovodíků nejnižší poměr (H/C)_a.

Výsledky

Vzorky odplynů byly odebírány od února do května 2024. Na jednotce TEROX byly sledovány různé vlivy, které mohly ovlivnit množství odplynu, tedy emise CO₂. Pozornost se soustředila na běžný provoz, plnění autocisteren, vliv zimních a letních podmínek. Příklad složení odplynů v zimním a letním období obsahuje Tab. 1.

Ve výsledcích je patrná vysoká koncentrace dusíku, což je důsledek jeho použití jako inertizačního média na výrobně. Analýza odplynu neobsahuje žádný kyslík, který by se do vzorku mohl dostat při nesprávném postupu odběru. U vzorku z letního období byla výrazně více zastoupena frakce C5, což

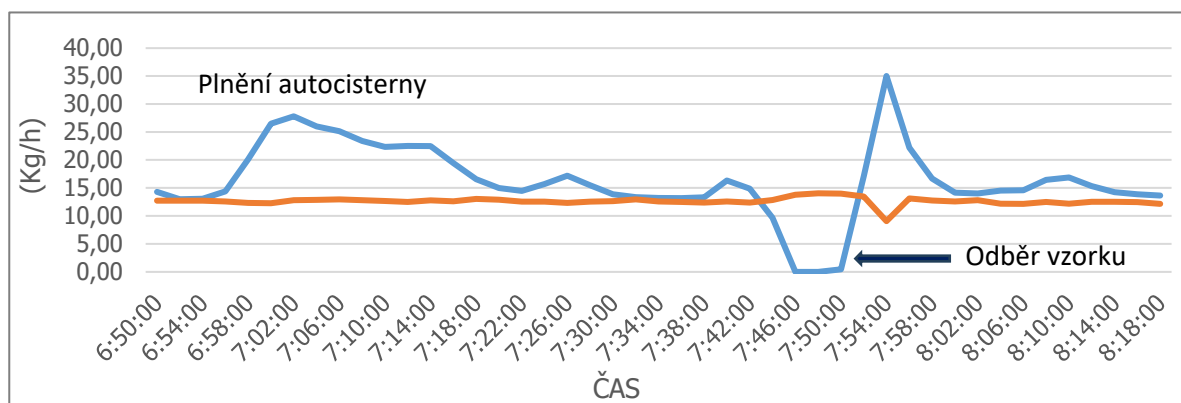
bylo se s ohledem na design a specifiky výroby DCPD předpokládalo. Příklady průtoku zemního plynu a odplynů do jednotky TEROX jsou uvedené v Tab. 2 a Obr. 1.

Tabulka 1: Složení vzorků odplynů

Látka	Zima (% m/m)	Léto (% m/m)
Suma C ₄	0,03	0,13
Suma C ₅	5,04	34,52
Suma C ₆	0,74	2,34
Benzen	1,41	3,54
Toluen	0,51	0,09
Kyslík	0,00	0,00
Dusík	92,27	58,80

Tabulka 2: Příklad průtoků odplynů

	Odplyn (kg/h)	Odplyn bez N ₂ (kg/h)	Zemní plyn (kg/h)	Emise CO ₂ (kg/h)
Průměr	20,60 17,35	8,48 1,34	7,71 12,35	49,8 38,5



Obr. 1: Reálné průtoky zemního plynu a odplynů

Pro stanovení odplynů uhlovodíků byl z průtoku odplynů odečten podíl inertizačního dusíku, který emise CO₂ nijak neovlivňuje. Přepočtem obsahu uhlovodíků v odplynech na benzen bylo stanoveno největší možné množství emisí CO₂, které může výroba DCPD vyprodukovat.

Závěr a diskuse

Z výsledků je patrné, že větší množství emisí CO₂ vzniká v letním provozu. Výrazný vliv na množství odplynů má plnění autocisteren a s tím spojený pohyb hladin v zásobních tancích. Běžná produkce emisí CO₂ je podstatně nižší než maximální. Výsledky byly porovnány s oficiálním výpočtem a byla zjištěna neshoda, a to ve vykazování o polovinu vyšších emisí, než jsou skutečné emise.

Literatura

1. https://www.mzp.cz/cz/emisni_obchodovani.
2. He C., J. Cheng X. Zhang M. Douthwaite S. Pattison Z. (2019): Chemical Reviews 119 (7), 4471-4568. doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00408.
3. Li C., He L., Yao X., Yao Z. (2022): Chemosphere 295, 133868. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133868.

SOUVISLOST MEZI ENERGETICKÝM OBSAHEM PETROLEJOVÉ FRAKCE A TECHNOLOGICKÝM PŮVODEM

Anastasiia Deriugina, Ing. Bc. Hugo Kittel, CSc., MBA, Ing. Zdeněk Beňo, Ph.D.

Ústav udržitelných paliv a zelené chemie; e-mail: deriugia@vscht.cz

Klíčová slova: petrolej; alternativní petrolej; elementární složení; výhřevnost; kalorimetrie

Úvod

Kapalná uhlovodíková paliva, především letecký petrolej (LP), jsou hlavním zdrojem energie v globální letecké dopravě. Nejrozšířenějšími LP v civilní dopravě jsou JET-A a JET-A1. Kvalitativní požadavky LP formuluje ASTM D1655 [1]. Energetický obsah LP je charakterizován parametrem výhřevnost. Představuje primární vlastnost LP a má vliv na výkonost, účinnost motoru, dolet i emise. Přesné stanovení výhřevnosti je proto důležité. Dle ASTM D1655 výhřevnosti LP musí být min 42,8 MJ/kg. Rostoucí poptávka po leteckém palivu (LP) motivovala k vývoji alternativních paliv z neropných zdrojů. Jejich využití reguluje ASTM D4566 [2]. Výhřevnost LP velmi závisí na elementárním, resp. skupinovém a frakčním složení. Klasická LP obsahují směs různých uhlovodíků, tj. n- a i-alkanů, cykloalkanů a aromátů. Základní vlastnosti leteckých paliv lze předpovědět na základě jejich složení [3].

Cílem práce bylo osvojit si analýzy elementární složení a výhřevnost LP metodami zavedenými na VŠCHT v Praze, analyzovat dostupné vzorky LP odlišného původu a z různého technologického zpracování, posoudit vztah mezi elementárním složením LP a jeho výhřevností a diskutovat vliv původu a technologického zpracování na studované vlastnosti.

Použité metody

Kalorimetrické měření, metodou ASTM D4809. Byl použit kalorimetr IKA C200. Přístroj byl kalibrován spálením tablety kyseliny benzoové ($Q_s = 26,477$ MJ/kg). Navážka paliva, v kapsli cca 0,3 g, v kelímku 0,4 g, byla spálena v kyslíku v kalorimetrické bombě při 3 MPa. Každý vzorek byl měřen minimálně třikrát. Hodnota, která nevyhovovala statické spolehlivosti, byla vyloučena. Teplo uvolněné spálením vzorku se předalo vodě v kalorimetrické nádobě, v níž je bomba ponořena. K výpočtu výhřevnosti byl použit následující vzorec:

$$Q_v \text{ (MJ/kg)} = Q_s \text{ (MJ/kg)} - 0,2122 \cdot H \text{ (% hm.)}, \text{ kde } Q_s - \text{Spalné teplo, } Q_v - \text{Výhřevnost}$$

Elementární složení, metodou ASTM D5291. Byl použit elementární analyzátor Flash Smart. Navážka vzorku byla přibližně 2,8 mg. Přístroj pracuje na principu dynamického spalování vzorku (modifikovaná Dumasova metoda). Vzorky byly navažovány do cínových kelímků a pomocí autosampleru vkládány do spalovacího reaktoru. Po spálení v proudu kyslíku byly plynné produkty vedeny pomocí helia jako nosného plynu přes vrstvu obsahující měď a dále přes GC kolonu, na které byly plyny separovány. K detekci separovaných plynů byl použit TCD detektor. Výsledek byl vypočítán jako průměr 4 měření.

Byly použity vzorky reprezentující různé zdroje a technologické procesy, tj. hydrogenovaný primární petrolej (ST262, certifikovaný LP), petrolej z hydrokrakování vakuových destilátů (D5, certifikovaný LP), těžký FCC benzín (VH07 FEED), který pocházel z katalytického krakování atmosférického zbytku. Dále byly do analýzy zahrnuty hydrogenovaný FCC benzín (VH07 FEED) a vzorky petrolejové frakce získané z hydrogenovaného pyrolýzního oleje z recyklace použitých pneumatik (PYR16 - 350) i nehydrogenovaná surovina (PneuDron).

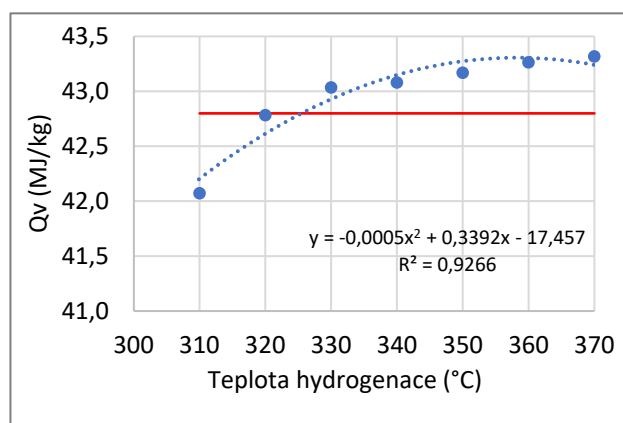
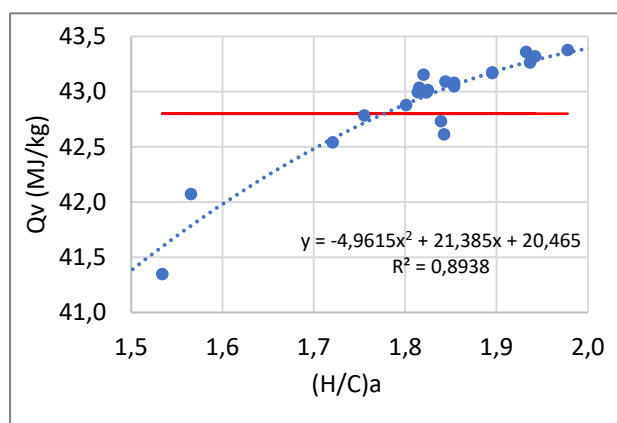
Výsledky

Přesnost metody byla hodnocena opakovaným měřením spalného tepla vzorku ST262 (7 měření, průměr 46,134 MJ/kg, směrodatná odchylka 0,210 MJ/kg), posouzením vlivu různého způsobu navážení vzorku (v kapsli nebo kelímku, vyšší hodnota pro kapsli o 0,408 MJ/kg) a porovnáním s hodnotami výhřevnosti LP z akreditovaných laboratoří (pro ST262 rozdíl naměřené hodnoty +0,055 a pro D5 +0,213 MJ/kg). Zlepšení těchto hodnot bude věnována pozornost. Byly porovnány elementární složení, spalná tepla a výhřevnosti zkoumaných uvedených vzorků (viz Tab. 1).

Jak kalorimetrie, tak výsledky elementárního složení velmi dobře refletovaly původ a technologické zpracování vzorku. Primární petrolej (ST 262) představoval vzorek s nejvyšším $(H/C)_a$ a výhřevností, naopak petrolej z nehydrogenovaného pyrolýzního oleje z upotřebených pneumatik (PneuDron) a těžký benzín FCC (VH07 FEED) vzorky s nejnižším $(H/C)_a$ a výhřevností. Závislost výhřevnosti na obsahu vodíku ve struktuře LP byla statisticky významná a v podstatě nezávislá na původu vzorku nebo jeho technologickém zpracování, jak pro všechny naměřené hodnoty (viz Obr. 1). Složení alternativních frakcí LP bylo možné významně ovlivnit hydrogenací, jak pro vzorky těžkého FCC benzínu (P 6 MPa, LHSV 0,5 h⁻¹) viz Obr. 1.

Tabulka 1: Porovnání vzorků různého původu

Vzorek	Q_s (MJ/kg)	H (% hm.)	$(H/C)_a$	Q_v (MJ/kg)	Popis
ST262	46,378	14,15	1,98	43,375	Primární petrolej
D5	46,067	13,64	1,90	43,173	Hydrokrakový petrolej
VH07 FEED	44,520	11,54	1,56	42,073	Těžký benzín z FCC
VH07-320-6-0.5	45,822	13,14	1,82	43,034	Těžký hydrogenovaný FCC Bi, T 320 °C, P 6 MPa, LHSV 0,5 h ⁻¹
Pneu Dron	43,745	11,30	1,53	41,347	Petrolej z pyrolýzního oleje z použitých pneumatik
PYR 16-350	45,887	13,38	1,81	43,048	Hydrogenovaný petrolej z PO, P 16 MPa, LHSV 1 h ⁻¹



Obr. 1: Q_v jako funkcí složení (vlevo) a změna Q_v hydrogenací (vpravo)

Závěry a diskuse

Autorem příspěvku bylo zvládnuto stanovení výhřevnosti i elementárního složení LP na přístrojích Ústavu udržitelných paliv a zelené chemie. Přesnost měření kalorimetrického měření ale bude potřeba dále zlepšovat. Při kalorimetrickém měření petroleje navažování vzorku do kapslí poskytuje podobné údaje jako akreditovaná laboratoř. Kombinací kalorimetrického měření a elementárního složení bylo možné rozlišit vzorky LP podle původu a identifikovat vliv hydrogenace na složení LP. Zjistilo se, že existuje statisticky významná závislost mezi obsahem vodíku ve vzorku a výhřevností. Aplikovaný postup bude v navazující bakalářské práci dále precizován a využit zejména pro analýzy alternativních LP (SAF).

Literatura

1. Paiva Pinheiro Pires A., Han Y., Kramlich J., Garcia-Perez M. (2018): Chemical Composition and Fuel Properties of Alternative Jet Fuels. Bioresources 13, 2632-2657.
2. Wang X., Jia T., Pan L., Liu Q., Fang Y., Zou J.-J., Zhang X. (2021): Review on the Relationship Between Liquid Aerospace Fuel Composition and Their Physicochemical Properties. Transactions of Tianjin University 27(2), 87-109.
3. Luning Prak D. J., Romanczyk M., Wehde K. E., Ye S., McLaughlin M., P., Foley M.P., Kenttämä H.I., Trulove P. C., Kilaz G., Xu L., Cowart J.S. (2017): Analysis of Catalytic Hydrothermal Conversion Jet Fuel and Surrogate Mixture Formulation: Components, Properties, and Combustion. Energy & Fuels 31(12), 13802-13814.

SEPARACE CO₂ Z OVZDUŠÍ METODOU ADSORPCE

Bc. Jan Drábek, Ing. Lenka Polívková, Ph.D.

Ústav udržitelných paliv a zelené chemie; e-mail: drabeka@vscht.cz

Klíčová slova: DAC; CO₂; adsorpce; aktivní uhlí; molekulová síta; silikagel

Úvod

DAC (Direct Air Capture) je technologie zaměřující se na zachyt atmosférického CO₂ přímo ze vzduchu. K tomu využívá různé sorbenty, kde podle jejich skupenství se DAC dělí na S-DAC (Solid DAC) a L-DAC (Liquid DAC) [1, 2].

S-DAC využívá pevné sorbenty, které vážou molekuly CO₂ přímo na svůj povrch hlavně pomocí slabých Van der Waalsových sil. Z toho důvodu se aplikují vysoce porézní materiály s velkým vnitřním povrchem, jako jsou molekulová síta, aktivní uhlí nebo MOFy (Metal Organic Framework) [2, 3].

L-DAC využívá kapalných roztoků k absorpci CO₂ z atmosféry. Používají se roztoky primárních, sekundárních i terciálních aminů, které mají vysokou rozpustnost CO₂ v roztoku, nebo vodné roztoky různých hydroxidů, které s oxidem uhličitým podlehnou chemické reakci za vzniku uhličitánů [1, 2].

Nejběžnější způsob regenerace sorbentu je jeho zahřátí nebo snížení tlaku, který vypudí zachycený CO₂ z matrice, který se následně buď ukládá do podzemních rezervoárů, nebo se dá využít jako chemická surovina například pro výrobu močoviny, metanolu nebo je využíván v potravinářství [1, 2].

Použité metody

V rámci měření byl testován adsorpční způsob zachytu CO₂. Na základě předchozí rešerše byla vybrána molekulová síta 13X a 5A, aktivní uhlí SC40 a C46, Envisorb B+ a silikagel impregnovaný polyethyleniminem. Sorpční izotermy těchto vzorků byly měřeny statickou a dynamickou metodou.

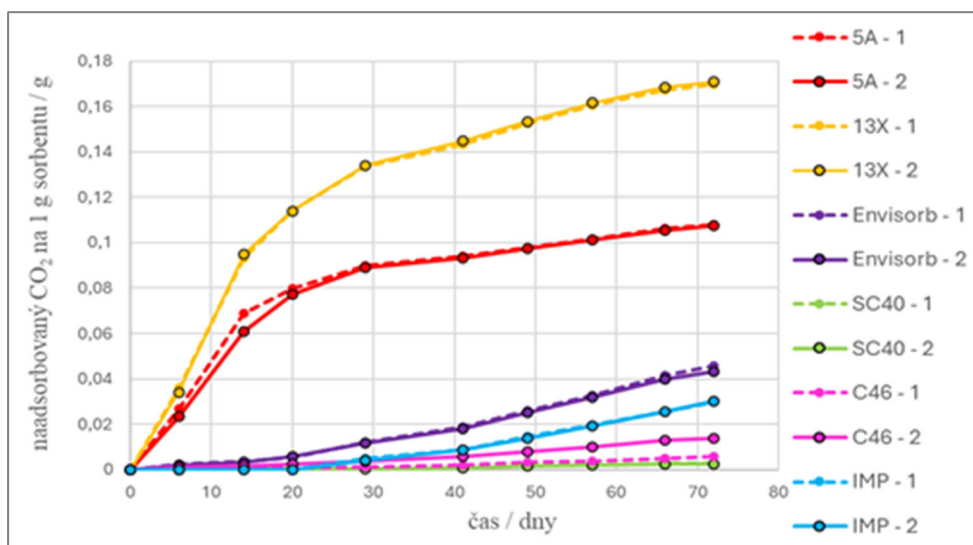
Statická metoda – Spočívá v adsorpci CO₂ bez proudění vzduchu. Aktivované vzorky byly vloženy do exsíkátoru, vyevakuované a připojené na modelovou směs vzduchu simulující venkovní vzduch bez vzdušné vlhkosti (410 mmol·l⁻¹ CO₂ ve směsi O₂ a N₂). Po celou dobu měření se udržovala teplota 20 °C za atmosférického tlaku.

Dynamická metoda – Spočívá v adsorpci CO₂ za proudění vzduchu. Aktivované vzorky byly vloženy do skleněných adsorbérů. Jednotlivé adsorbéry byly paralelně zapojeny a aparaturou proudil vzduch s průtokem 28,6 l·h⁻¹ se stejnou modelovou směsí vzduchu jako u statické metody. Teplota po celou dobu měření se též udržovala na konstantních 20 °C.

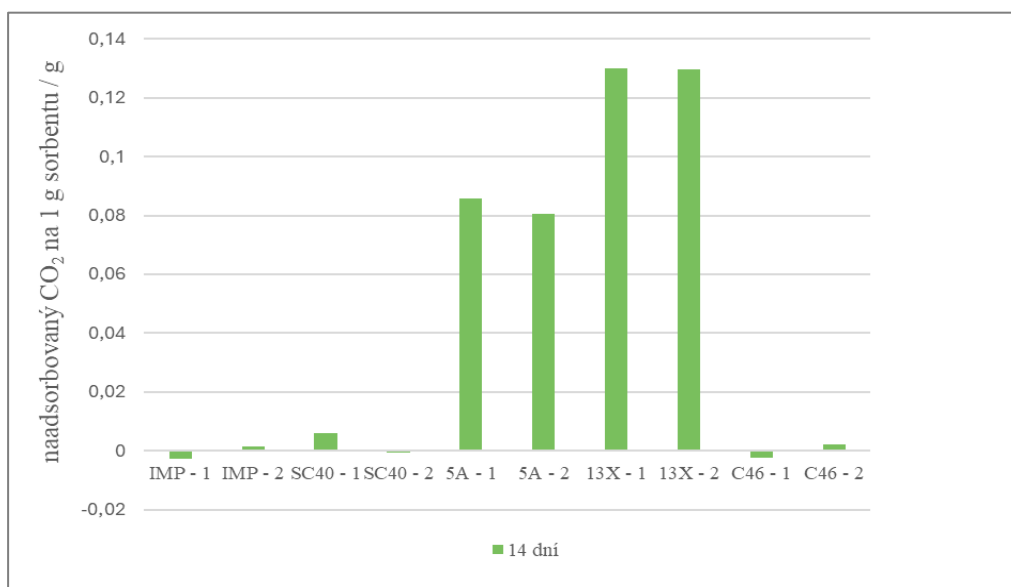
Výsledky

Naměřené množství CO₂ adsorbovaného jednotlivými vzorky v čase statickou metodou lze vidět na Obr. 1. Z grafu jednoznačně vyplývá, že statickou metodou nejvíce sorbují oxid uhličitý molekulová síta 5A a 13X. Nebyla stanovena konečná adsorpční izoterma vzorků, kvůli časové náročnosti experimentu.

Naměřené adsorbované množství CO₂ dynamickou metodou lze vidět na Obr. 2. Z grafu vyplývá, že i touto metodou nejlépe sorbují molekulová síta 13X a 5A. V období 2 týdnů, dynamickou metodou se adsorbovalo přibližně o 33 % víc CO₂ než u statické metody. Záporné hodnoty na grafu nejsou způsobeny negativní adsorpcí, ale nejistotou vah a experimentálními chybami.



Obr. 1: Adsorbované množství CO₂ statickou metodou



Obr. 2: Adsorbované množství CO₂ dynamickou metodou

Závěry a diskuse

Sorpční izotermy vybraných materiálů byly měřeny statickou a dynamickou metodou. V obou metodách vynikala molekulová síta 13X a 5A, která adsorbovala znatelně více oxidu uhličitého, než ostatní vzorky. Jediná nevýhoda molekulových sít je jejich vysoká náchylnost ke vzdušné vlhkosti, kterou sorbují i během svého skladování, hlavně molekulové síto 13X. Tato skutečnost významně ovlivňuje jejich použití v praxi a v reálném provozu. Z toho důvodu by měly být zkoumány další alternativy, jako jsou například MOFy, které díky své struktuře mají potenciál k adsorpci CO₂ v DAC. Dalším důležitým krokem k adsorpci atmosférického CO₂ je zvolení jedné z metod vzhledem k jejich efektivitě a ekonomičnosti. Dynamická metoda oproti statické sice adsorbovala přibližně o 33 % více CO₂, ale spotřeba energie pro pohon větráků a jejich nákup a instalace se nemusí z ekonomického hlediska vyplatit.

Literatura

1. Direct Air Capture 2022 (2022). IEA. <https://www.iea.org/reports/direct-air-capture-2022> (accessed April 14, 2024).
2. Jiang L., Liu W., Wang R. Q., et al. (2023): Sorption direct air capture with CO₂ utilization. Progress in Energy and Combustion Science, 95.
3. Ben-Mansour R., Habib M. A., Bamidele O. E., et al. (2016): Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations – A review. Applied Energy, 161, 225–255.

PŘÍMĚS VODÍKU K ZEMNÍMU PLYNU JAKO CESTA K ČÁSTEČNÉ DEKARBONIZACI

Bc. Matěj Mašín, Ing. Daniel Maxa, Ph.D.

Ústav udržitelných paliv a zelené chemie; e-mail: masinm@vscht.cz

Klíčová slova: zemní plyn; vodík; meze výbušnosti; limitní koncentrace kyslíku; požární bezpečnost

Úvod

Energetická transformace s cílem náhrady konvenčních fosilních paliv za obnovitelné zdroje energie je aktuálním tématem nejen Evropské unie. Jako jedna z možných alternativ se jeví příměs vodíku do zemního plynu, čímž dochází ke snížení emisí oxidu uhličitého při spalování. Aktuálně je plánovaný pilotní projekt v Hranicích u Aše, kde bude vodík vyráběn elektrolýzou vody za použití obnovitelných zdrojů energie – větrného parku. S příměsí vodíku k zemnímu plynu se pojí i obavy ohledně bezpečnosti a provozuschopnosti distribuční sítě.

Z hlediska bezpečnosti je nutné zajistit co nejlepší těsnost spojů – molekuly vodíku jsou velmi malé a v případě netěsností by docházelo k únikům, které by mohly mít kritické následky. Zároveň je nutné věnovat pozornost křehnutí materiálu či korozi potrubí. Vodík se již v distribuční síti přepravoval, a to jako majoritní složka svítiplynu, který se až do roku 1996 v České republice spaloval. Po dostatečné kontrole a revizi je možné vodík přepravovat ve směsi se zemním plynem i v aktuální distribuční síti a například GasNet deklaruje, že celá jejich síť je aktuálně připravena na přepravu směsi obsahující až 20 % obj. vodíku.

S používáním směsi vodíku a zemního plynu se pojí také potenciální bezpečnostní rizika, kromě výše zmíněných mechanických i fyzikálně-chemická. V rámci této práce jsou diskutovány meze výbušnosti a limitní koncentrace kyslíku za zvýšených teplot a tlaků.

Meze výbušnosti značí hraniční koncentrace hořlaviny ve směsi se vzduchem, za kterých již nedochází k výbuchu. Oblast mezi těmito koncentračními hladinami je výbušná v celém rozsahu. Limitní koncentrace kyslíku je taková koncentrace, za které nedochází k výbuchu při žádné koncentrační hladině hořlaviny ve směsi. Významu nabývá při řešení problematiky inertizace, kdy hořlavina není spalována pouze ve směsi se vzduchem, ale i s dalším inertizačním médiem.

Použité metody

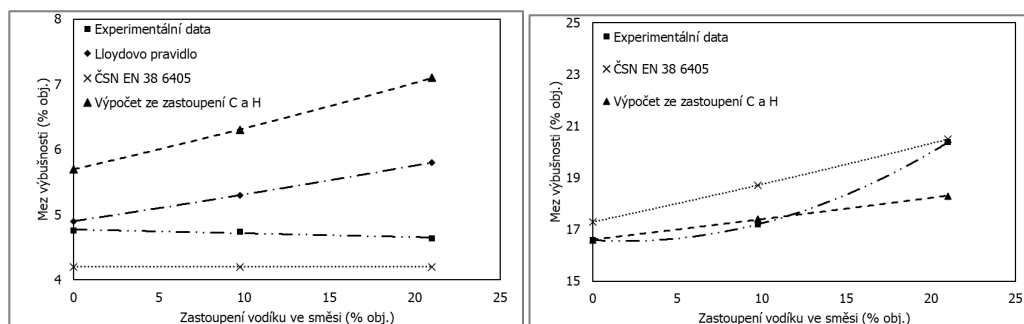
Zemní plyn je vícesložkovou směsí a je nutné proto ověřit použitelnost teoretických metod i pro tyto složitější směsi. Požárně-technické charakteristiky zemního plynu distribuovaného v ČR byly experimentálně stanoveny v 10L autoklávu dle ČSN EN 1839 [1] a interní metodiky Technického ústavu požární ochrany [2]. Jako faktor pro hodnocení, zda bylo dosaženo výbuchu, byl stanoven nárůst teploty alespoň o 50 °C oproti počáteční teplotě.

Výsledky

Tab. 1 shrnuje již naměřené hodnoty [3] mezi výbušnosti za normálních podmínek. Obr. 1 porovnává tyto naměřené hodnoty s teoretickými výpočty dle ČSN EN 386405 [4] a dalšími empirickými metodami.

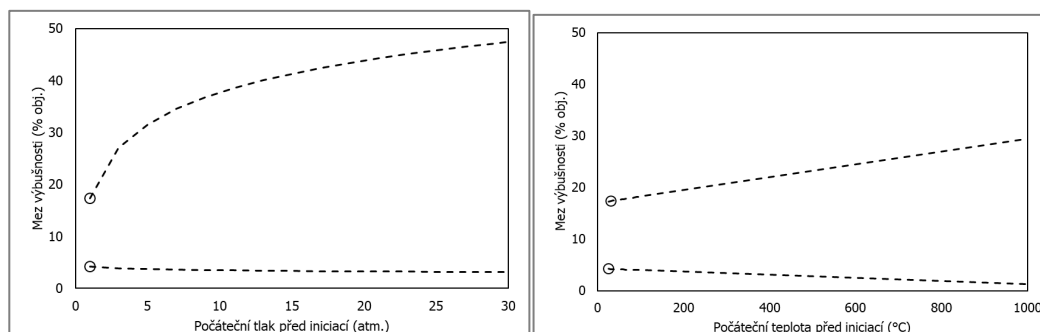
Tabulka 1: Experimentálně naměřené meze výbušnosti za laboratorních podmínek

Stanovovaná směs	LEL (% obj.)	UEL (% obj.)
Čistý zemní plyn	4,76 ± 0,32	16,59 ± 0,33
Zemní plyn + 9,75 % mol. H ₂	4,74 ± 0,80	17,20 ± 0,80
Zemní plyn + 21 % mol. H ₂	4,64 ± 0,33	20,37 ± 0,35



Obr. 1: Porovnání dolních mezí výbušnosti a horních mezí výbušnosti [3, 4, 5, 6]

Z provozního hlediska meze výbušnosti za laboratorních podmínek nejsou dostatečné. V praxi se běžně pracuje s jinými pracovními teplotami a tlaky a je nutné vliv těchto parametrů sledovat. Obr. 2 shrnuje vliv teploty a tlaku doložené empirickou metodou dle Zabetakis [5].



Obr. 2: Vliv tlaku a teploty na dolní a horní mez výbušnosti čistého zemního plynu

Kromě Zabetakisova empirického výpočtu lze použít metody, které využívají pro výpočet modifikovaného Burgess-Wheelerova zákona [7]. Tyto metody jsou běžně určeny pro čisté složky či dvousložkové směsi a velkým otazníkem je i využitelnost těchto metod pro zemní plyn s příměsí vodíku. Využitelnost bude ověřena experimentálně a následně budou porovnány tyto výsledky a bude rozhodnuto o použitelnosti těchto metod pro směsi zemního plynu s vodíkem.

Závěry a diskuse

Přídavek vodíku do zemního plynu je jedna z mála aktuálně proveditelných cest k dekarbonizaci. Představuje ale výzvu z technického, provozního i bezpečnostního hlediska. Bezpečnostní rizika jsou převážně popsána požárně-technickými charakteristikami přepravovaného média. Meze výbušnosti popisují nebezpečnost směsí se vzduchem, zatímco limitní koncentrace kyslíku má vliv na účinnost opatření používaných při údržbě. Pro bezpečnost je nutné nejen zohlednit aktuální složení přepravovaného zemního plynu, ale také jiné než standardní podmínky. Výsledky získané v rámci experimentální práce budou využity v praxi při plánování a realizaci dekarbonizačních projektů.

Literatura

1. Úřad pro technickou normalizaci, m. a. s. z. ČSN EN 1839 (2013): Stanovení mezí výbušnosti plynů a par. Praha.
2. MV GR-HZS ČR. Metodika TÚPO č. 37-14. Stanovení koncentračních mezí výbušnosti hořlavých plynů a par hořlavých kapalin za technologických podmínek.
3. Mašín M. (2023): Požárně-technické charakteristiky zemního plynu s příměsí vodíku. Bakalářská práce, VŠCHT Praha.
4. Úřad pro technickou normalizaci, m. a. s. z. ČSN 38 6405 (1988): Plynová zařízení – zásady provozu. Praha.
5. Zabetakis M. G. (1964): Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapours. Bureau of Mines, Bulletin 627.
6. Min-ming T., Wu G.-q., HAO J.-f., DAI X.-l. (2009): Explosion limits for combustible gases. Mining Science and Technology (China). 19 (2), p. 182-184.
7. Mendiburu A. Z., et al. (2023): Flammability Limits: A Comprehensive Review of Theory, Experiments, and Estimation Methods. Energy Fuels, p. 4151–4197.

PROBLEMATIKA ANALÝZY DŘEVNÍ ŠTĚPKY

Bc. Vojtěch Mohelník, Ing. Zdeněk Beňo Ph.D.

Ústav udržitelných paliv a zelené chemie; e-mail: mohelniv@vscht.cz

Klíčová slova: dřevní štěrka; spalné teplo; obsah prchavé hořlaviny; obsah vody; obsah popela

Úvod

Dodávky dřevní štěrky do teplárny jsou fakturovány podle dodané energie v palivu, která je vypočtena z hodnoty výhřevnosti. Dřevní štěrka používaná pro energetické účely je nejdříve dovezena na skládku paliva, odkud je odebrán vzorek pro určení stanovovaných parametrů. Kvůli vysoké nehomogenitě paliva s sebou nese analýza dřevní štěrky mnoho potenciálních komplikací. Zásadním krokem ke správné analýze je již odběr vzorku při vykládce a následná kvartace. Pomocí kvartace je vytvořen reprezentativní vzorek, který se dále analyzuje v laboratoři. Cílem práce bylo ověřit, zda zvýšení teploty sušení neovlivní kvalitu výsledků analýzy dřevní štěrky.

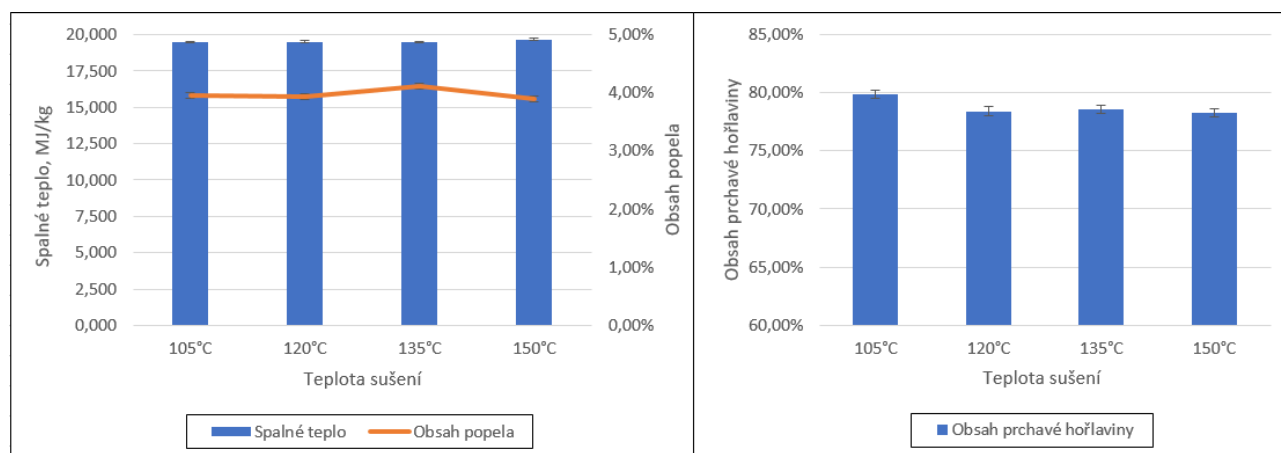
Použité metody

Odebraný vzorek byl uchován v uzavřeném plastovém kbelíku o objemu 5 dm³ a přenesen do laboratoře. Po kvartaci byly vzorky o hmotnosti minimálně 300 g umístěny na kovový plech a byla stanovena přesná hmotnost původního vzorku. Poté byl plech vložen do sušárny Memmert SF55 s teplotou sušení 105, 120, 135 a 150 °C, kde byla sledována dynamika sušení a stanovena celková vlhkost jednotlivých vzorků. Dále byl použit střížný mlýn na rozemletí vysušeného vzorku na částice menší než 1 mm. Obsah popela byl stanovován podle normy ČSN EN ISO 18122 [1]. Spalné teplo bylo stanoveno podle normy ČSN EN 18125 [2]. Jako poslední parametr byl stanoven obsah prchavé hořlaviny podle normy ČSN EN ISO 18123 [3]. Tímto jsou získány všechny potřebné parametry k výpočtu výhřevnosti původního vzorku, na základě čehož se fakturuje dodaná energie v palivu.

Vzorky byly nejprve ponechány v sušárně po dobu nezbytnou k dosažení konstantní hmotnosti (přibližně 2–4 hodiny). Poté byl každý vzorek ponechán v sušárně při teplotě 150 °C po dobu jednoho týdne. Následně byly sledovány změny stanovených parametrů v závislosti na teplotě a době sušení.

Výsledky

Nejprve byly stanoveny parametry u třech vzorků při čtyřech různých teplotách (105, 120, 135 a 150 °C) sušení, které byly ponechány v sušárně po dobu více než dostatečnou pro dosažení konstantní hmotnosti (maximálně 4 hodiny). S rostoucí teplotou se snižovala doba potřebná k vysušení vzorku do konstantní hmotnosti. Zde nedošlo k žádným pozorovatelným odchylkám v závislosti na teplotě sušení a všechny parametry v rámci jednoho vzorku byly konstantní, jak ilustrují výsledky uvedené pro vzorek 1 (viz Obr. 1). U dalších vzorků byl trend podobný jako u vzorku 1.

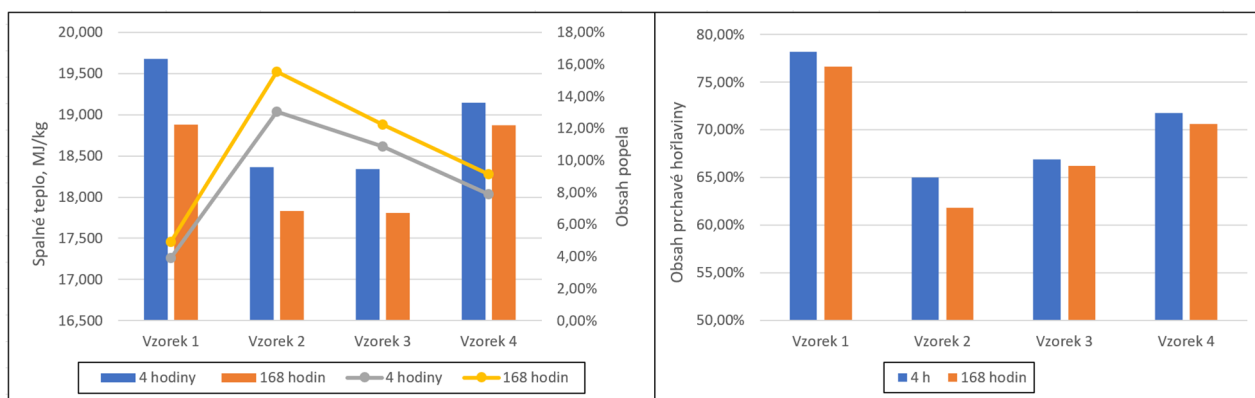


Obr. 1: Porovnání hodnoty spalného tepla a obsahu popela (vlevo) a porovnání obsahu prchavé hořlaviny (vpravo) u vzorku 1 při různých teplotách sušení po dobu 4 hodin

Ke změnám parametrů došlo, pokud byly vzorky ponechány v sušárně po dobu jednoho týdne. Byla zaznamenána změna zbarvení vzorku (viz Obr. 2). Následné analýzy ukázaly, že došlo ke snížení hodnoty spalného tepla a obsahu prchavé hořlaviny, naopak byl zjištěn vyšší obsah popela (viz Obr. 3). To naznačuje, že pravděpodobně došlo vlivem relativně vysoké teploty sušení po výrazně prodlouženou dobu (168 hodin) k úniku některých organických látek.



Obr. 2: Změna vzorku při ponechání v sušárně po dobu 168 hodin



Obr. 3: Porovnání hodnoty spalného tepla a obsahu popela (vlevo) a porovnání obsahu prchavé hořlaviny (vpravo) u vzorků sušených 4 hodiny a 168 hodin

Závěry a diskuse

Podařilo se prokázat zrychlení doby sušení při vyšší teplotě a také konstantní parametry vzorků sušených při maximální teplotě 150 °C po dobu maximálně čtyř hodin. Při ponechání vzorků v sušárně po dobu jednoho týdne došlo ke změně barvy a ke změnám hodnot stanovovaných parametrů. Pravděpodobně se z paliva během sušení uvolnily těkavé látky (terpeny, estery, oleje atd.). Tyto výsledky platí pouze pro dřevní štěpku.

Literatura

1. ČSN EN ISO 18122 Tuhá biopaliva – Stanovení obsahu popela. ÚNMZ, 2016.
2. ČSN EN ISO 18125 Tuhá biopaliva – Stanovení spalného tepla a výhřevnosti. ÚNMZ, 2019.
3. ČSN EN ISO 18123 Tuhá biopaliva - Stanovení prchavé hořlaviny. ÚNMZ, 2016.

INFLUENCE OF SYNTHESIS PARAMETERS ON THE DISPERSION OF COPPER IN COPPER-BASED CATALYSTS

BSc. Keren Nderitu, Dr. Jaroslav Aubrecht

Department of Sustainable Fuels and Green Chemistry; e-mail: nderituk@vscht.cz

Key words: particle size; particle distribution; adsorption; preparation method; point of zero charge

Introduction

Advancements in catalyst preparation methods have become a focal point and hence the method of preparation has a direct impact on catalyst activity, stability, and selectivity [1]. Among these advancements, the development of copper-based catalysts has been increasingly recognized for its role in bio-renewable feedstock processing, particularly in the hydrogenolysis and hydrogenation of esters [1, 2]. Nonetheless, the preparation of Cu-based catalysts involves several parameters playing a crucial role. Among them are synthesis and calcination temperatures, pH range or reaction mixture or ageing time. Additionally, the use of chelating agents like citric acid can help to increase the particle dispersion and prevent their agglomeration. The use of urea and ammonia creates a basic aqueous environment which might convert the metal precursor such as $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ to the complex $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ which changes the adsorption of copper ions to the silica support. The calcination temperature also plays a critical role in determining the final copper species and states form on the support.

Methods

In this work, four methods such as wet impregnation (WI), incipient wet impregnation (IWI), chemisorption (CH) and deposition precipitation (DP) were used to prepare Cu-based and silica-supported catalysts. For the synthesis, five silica-based supports with different textural properties were used. The copper loading was targeted to be 8% in all the cases and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ was used as a Cu-precursor. In wet impregnation, the silica support was soaked in an aqueous solution of a copper nitrate and excess of water was evaporated. For a comparison, the effect of addition of citric acid and ethanol was compared. In the incipient wet method, a limited amount of copper nitrate solution (just enough to wet the silica pores) was added to the silica support. For the deposition method, copper nitrate and silica are mixed in a solution with urea to change pH. Urea was added in 1:5 copper nitrate to urea ratio. The mixture is stirred at 300 rpm. The solution was heated and stirred for 24 hrs. at 90°C. For the chemisorption-hydrolysis method, copper nitrate as the precursor was dissolved in 100 ml water and ammonium hydroxide was added dropwise to reach the pH of 9. The solution was stirred at 300 rpm and 25°C, as support was added and mixed for 30 mins. The solution was cooled in an ice bath at 0-2°C and 600 ml of water was added dropwise at flow rate of 5 ml/min. Obtained solids were filtered and washed. All the obtained solid were then dried at 90°C for 8 h and then calcinated at 350°C for 5 h.

Discussion and conclusion

XRF was used to determine catalyst elemental composition. It was evident that the examined copper content was 8 wt.% in all the cases as it was targeted. This confirmed the successful catalyst synthesis. XRD was used to analyse the copper crystal sizes and phase composition. The peaks at around 35.5° and 38.7° in diffractogram (Fig. 1, left) corresponding to CuO, are less intense in deposition precipitation compared to those from the wet impregnation method [3]. This low intensity indicates small and well-dispersed CuO particles in case of deposition-precipitation (typically <3nm which is the XDR detection limit) [3]. The particle size was in the range of 4 – 32 nm. Typically, samples prepared by IM and IWI were in the range of 14-32 nm, while DP or CH were less than 11 nm. From the TPR graphs (Fig. 1, right), DP and CH method required less temperature distribution compared to the other methods with reference to the peak sharpness and width. This indicates that the particles are smaller in size and uniformly dispersed on the supports surface and vice versa for the wet and incipient methods.

This is due to the great adsorption of the copper ions to the silica surface enhanced by the basic environment of both DP and CH methods. The copper amine complex formed in both methods having higher affinity towards the silica surface compared to the rest of methods. In the case of IWI and WI

methods, the acidic conditions (pH of the impregnation solution is about 3) are very close to the point of zero charge of silica support (about 3-4), hence the attraction between the silica and copper ions is weaker compared to inter-ion affinity. This leads to agglomeration as the copper ions tend to attract each other more.

During the impregnation (low pH), there is a beneficial effect of citric acid in producing a highly dispersed silica-supported Cu catalyst in the wet impregnation method. Citric acid chelated with the Cu ion in the metal salt solution and formed a Cu-citrate thin film on the silica support upon drying, so that Cu ions were kept isolated from each other and agglomeration was minimized hence great dispersion of the particles [4].

With uniform copper particle distribution and controlled particle size, we expect to achieve a highly active and stable catalyst which lead us to consider deposition precipitation to be the better choice for catalyst preparation method. However, if the simplicity and speed of preparation are more critical, and if the dispersion achieved is sufficient, chemisorption hydrolysis could be a suitable alternative.

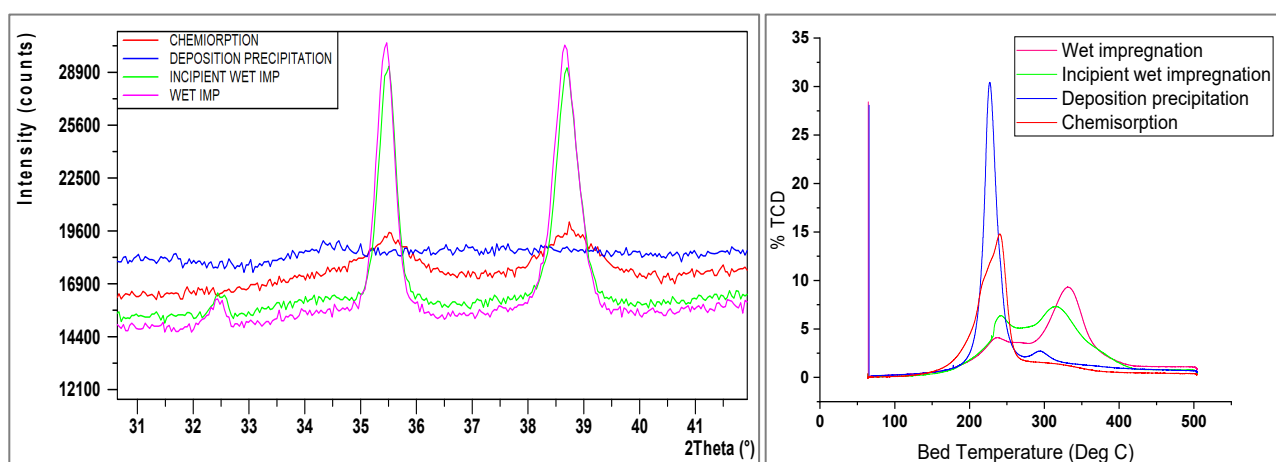


Figure 1: XRD and TPR diagrams for copper on Precipitated silica from the four preparation methods

Literature

1. Ye R.-P., et al. (2018): Recent progress in improving the stability of copper-based catalysts for hydrogenation of carbon–oxygen bonds. *Catalysis Science & Technology*. 8 (14), p. 3428-3449.
2. Zhu X., et al. (2024): Silica-supported non-precious copper catalyst for catalytic hydrogenation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-bis(hydroxymethyl)furan. *Molecular Catalysis*. 553, 113794.
3. Guo X., et al. (2009): One Pot Synthesis of Ultra-High Copper Contented Cu/SBA-15 Material as Excellent Catalyst in the Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol. *Catalysis Letters*. 132 (1), p. 22-27.
4. Looi M.-H., Lee S.-T., Abd-Hamid S.B. (2008): Use of Citric Acid in Synthesizing a Highly Dispersed Copper Catalyst for Selective Hydrogenolysis. *Chinese Journal of Catalysis*. 29 (6), p. 566-570.

POROVNANIE VÝSLEDKOV STANOVENIA OBSAHU AROMÁTŮV VO FRAKCIÁCH LETECKÉHO PETROLEJA RÔZNEHO PÔVODU POMOCOU HPLC A FIA

Norman Sihel'a, Ing. Bc. Hugo Kittel, CSc., MBA, Ing. Martin Staš, Ph.D.

Ústav udržiteľných palív a zelené chemie; e-mail: sihelan@vscht.cz

Kľúčové slová: letecký petrolej; alternatívne komponenty leteckého petroleja (SAF); aromáty; stanovenie obsahu aromátov

Úvod

Aromáty sú prirodzenou zložkou frakcií používaných na výrobu leteckého petroleja (PL). Spaľovanie PL v prúdových motoroch má negatívny vplyv na životné prostredie, pretože medzi produkty spaľovania patria CO_2 , CO, NO_x , SO_2 , H_2O , nespálené uhlíkovodíky a sadze. Vysoký obsah uhlíka v aromatických uhlíkovodíkoch spôsobuje ich nedokonalé spaľovanie, pri ktorom sa nespálený uhlík prostredníctvom komplexných chemických a fyzikálnych procesov transformuje na sadze [1]. Z tohto dôvodu je obsah aromátov v PL prísne limitovaný. Kvalitatívne požiadavky PL formuluje ASTM D1655, alternatívnych frakcií ASTM D7566. Horná hranica obsahu aromátov je stanovená na max. 26,5 % (V/V) pri použití metódy HPLC (High-Performance Liquid Chromatography) podľa normy ASTM D6379, alebo na max. 25 % (V/V) pri analýze pomocou metódy FIA (Fluorescent Indicator Adsorption) podľa normy ASTM D1319 [2].

Projekt nadviazal na predchádzajúci výskum. Hlavnými cieľmi projektu bolo porovnať stanovenia aromatických látok v PL dvomi rôznymi metódami - HPLC a FIA, ktoré sa používajú na certifikáciu leteckého paliva a analýza obsahu aromatických látok týmito metódami vo vzorkách leteckého petroleja pochádzajúcich z rôznych zdrojov a technologických spracovaní (hydrogenácia, hydrokrakovanie, fluidné katalytické krakovanie, pyrolýza).

Použité metódy

Tabuľka 1: Analytické metódy použité pri analýze vzoriek

Norma	Parameter	Inštrumentácia
ASTM D6379	Obsah aromátov	chromatografia na normálnych fázach s diferenciálnym refraktometrickým detektorom RID-10A (Shimadzu), dve Agilent kolóny v sériovom zapojení: Zorbax Original NH2 4,6 x 150 mm, 5 μm (883952-708) a Zorbax StableBond CN Column, 4,6 x 150 mm, 5 μm (883975-905), mobilná fáza n-heptan
ASTM D1319	Obsah aromátov	FIA kolóna

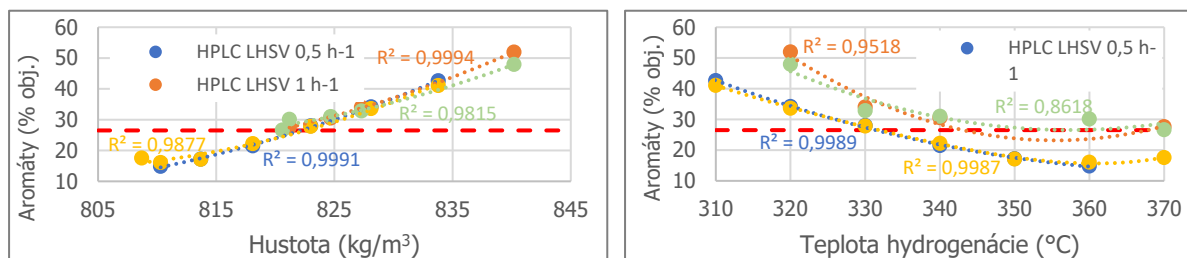
HPLC metóda umožňuje presnú separáciu na mono- a polycyklické aromáty a ich kvantifikáciu v LP. Spotreba vzorky je približne 1,2 ml. Obsah aromátov sa získa zo štvorbodovej externej kalibrácie pomocou štandardov obsahujúcich o-xylen, fluoren a fenantrén. Obsah nasýtených uhlíkovodíkov sa získa dopočtom do 100 % zo stanoveného obsahu mono- a polycyklických aromatických uhlíkovodíkov. Stanovenie prebiehalo v % (m/m) pričom prepočet na % (V/V) sa vykoná vynásobením pomeru hustoty vzorky a hustoty o-xylénu v kalibračnom roztoku, alebo sa môže kalibrovať priamo v % (V/V).

Metóda FIA umožňuje semikvantitatívne stanovenie obsahu aromátov v rozmedzí 5–99 % (V/V) [3]. Spotreba vzorky je približne 1 ml. Obsah frakcie v % (V/V) sa vypočíta ako podiel dĺžky analyzovanej frakcie a celkovej dĺžky všetkých frakcií v kolóne. Keďže prístroj sa v súčasnosti revitalizuje, použili sa výsledky z predchádzajúceho projektu Shara Mateos Pérez [4].

V rámci projektu boli použité rôzne typy vzoriek, ktoré reprezentujú rôzne zdroje, technologické procesy a výrazne sa líšia obsahom aromátov, tj. hydrogenovaný primárny petrolej (ST262, certifikovaný PL), petrolej z hydrokrakovania vákuových destilátov (D5, certifikovaný PL), ťažký benzín FCC (VH07 FEED), ktorý pochádza z katalytického krakovania atmosférického zbytku. Ďalej boli do analýzy zahrnuté hydrogenované ťažké benzíny FCC (VH07 FEED) a vzorky frakcie petroleja získané z hydrogenovaného pyrolýzneho oleja, ktorý pochádza z recyklácie opotrebených pneumatík (PYR16 - 350). Tieto vzorky boli získané z laboratórnej hydrogenizačnej jednotky, pre dve rôzne hodnoty LHSV.

Výsledky

Najnižší obsah aromatických zlúčenín bol stanovený v hydrogenovanom primárnom petroleji (ST262, HPLC 16,3 % (V/V), FIA 14,86 % (V/V), certifikát FIA 13,15 % (V/V)). Naopak, hydrokrakovaný petrolej vykazoval koncentráciu aromatických látok blízku maximálnej povolenej hodnote, čo naznačuje možný problém pri použití komponentu tohto typu (D5, HPLC 23,05 % (V/V), FIA 15,61 % (V/V), certifikát HPLC 22,9 % (V/V)). Bohužiaľ, absolútny rozdiel oproti certifikovaným údajom v tejto fáze výskumu bol vysoký a presnosti preto bude venovaná ďalšia pozornosť. Petroleje sekundárneho pôvodu, ako sú ťažký benzín z FCC (HPLC 65,4 % (V/V)) a pyrolýzny olej z pneumatík (odhad z analýzy hydrogenovaných vzoriek), obsahovali výrazne vyššie koncentrácie arómatov než primárny petrolej. Obsah arómatov významne súvisel s hustotou vzorky (Obr. 1) a v sekundárnych petrolejoch bolo možné ich koncentráciu významne znížiť hydrogenáciou, čím sa tieto frakcie stávajú vhodnejšími na použitie v PL (Obr. 1).



Obr. 1: Hustota vzoriek pri rôznom obsahu arómatov (vlevo) a vplyv teploty spracovania na obsah arómatov (vpravo)

Vstupnou surovinou hydrogenácie bol ťažký benzín FCC. Vzorky s hustotou vyššou ako 820 kg/m³ nespĺňali limit pre obsah arómatov. Výrazné zníženie obsahu arómatov hydrogenáciou vo vzorke bolo pozorované najmä pri LHSV 0,5 h⁻¹. Pri teplotách hydrogenácie nad 335 °C obsah arómatov vo vzorke spĺňal požiadavky stanovené normou ASTM D1655. Pokiaľ ide o porovnanie výsledkov oboch analytických metód, očakávaný rozdiel medzi metódami HPLC a FIA je približne 1,5 %. Odľahlé hodnoty môžu byť spôsobené kombináciou viacerých faktorov, ako sú napríklad metodická citlivosť FIA na subjektívne vizuálne hodnotenie farebných rozhraní a možné variácie v podmienkach analýzy medzi jednotlivými meraniami. Na zlepšenie konzistencie bude vykonané ďalšie premeranie FIA metódou na revitalizovanom zariadení, s dôrazom na optimalizáciu experimentálnych podmienok, čím budú minimalizované tieto odchýlky a zvýši sa reprodukovateľnosť výsledkov.

Záver

Pre stanovenia arómatov je metóda HPLC presnejšia, citlivejšia a s vysokou schopnosťou rozlíšiť jednotlivé arómaty, čo ju robí ideálnou pre analýzu komplexných zmesí. Navyše, jej malá spotreba vzorky predstavuje ďalšiu výhodu. Je ale nákladnejšia a vyžaduje pravidelnú kalibráciu a pokročilé vybavenie, čo môže obmedziť jej použitie v bežnej praxi. Metóda FIA je výhodná pre jej jednoduchosť, rýchlosť a relatívne nízke náklady, umožňuje meranie viacerých vzoriek súčasne, čo zvyšuje efektivitu a robí ju vhodnou na rutinné testovanie. Na druhej strane, jej nevýhodou je nižšia presnosť a citlivosť v porovnaní s HPLC, ako aj obmedzená rozlišovacia schopnosť pri komplexnejších zmesiach. Petroleje sekundárneho pôvodu, získané z procesov FCC a pyrolýzy, vykazovali výrazne vyššie koncentrácie aromatických látok. Analýzy preukázali, že tento obsah je možno podstatne znížiť hydrogenáciou. Potvrdilo sa, že hustota a obsah aromatických látok v PL navzájom významne súvisia.

Literatúra

1. Geldermann J., Gabriel R., Rentz O. (1999): Ecological assessment of the environmental impacts of the kerosene burning in jet turbines and its improvement assessment. *Environmental Science and Pollution Research* 6, 115-121. DOI: 10.1007/BF02987564.
2. Joint Inspection Group (2022): Aviation fuel quality requirements for jointly operated systems.
3. ASTM International. (2020): D1319-03 Standard Test Method for Aromatic Hydrocarbons in Petroleum Products.
4. Pérez S. H. (2024): Determination of Aromatic Hydrocarbons in Jet Fuels. UCT Prague.

PŘÍPRAVA IMPREGNOVANÝCH SILIKAGELŮ

Bc. Daniel Vízner, Ing. Veronika Kyselová, Ph.D.

Ústav udržitelných paliv a zelené chemie; e-mail: viznerd@vscht.cz

Klíčová slova: silikagel; polyethylenimin; impregnace; sorpce; oxid uhličitý

Úvod

Zachytávání oxidu uhličitého ve spalínách je důležité pro boj proti globálnímu oteplování, přičemž jedním z používaných procesů je adsorpce, při které se využívá interakce mezi molekulami plynu a povrchem pevných sorbentů.

Adsorpce je proces fyzikální nebo chemické vazby molekul plynu na povrch sorbentu. Fyzikální adsorpce, která je hlavním mechanismem během nízkoteplotní adsorpce oxidu uhličitého, je řízena mezimolekulárními silami známými jako van der Waalsovy síly. Tyto síly vznikají z interakcí mezi dipóly molekul. Fyzikální adsorpce je obecně slabší než chemická adsorpce, což však umožňuje snadnou regeneraci sorbentů při relativně nízkých teplotách [1].

V této práci byly zkoumány dva adsorbenty. První je silikagel, což je čistý oxid křemičitý a materiál pod obchodním názvem Envisorb B+, který je složen z 85 % oxidu křemičitého, zbytek je aktivní uhlí. Za použití polyethyleniminu jako impregnačního činidla, bylo cílem zvýšit sorpční kapacitu adsorbentů a zkoumat vliv různých metod impregnace (podtlaková a ultrazvuková) na výsledné vlastnosti materiálů [2].

Použité metody

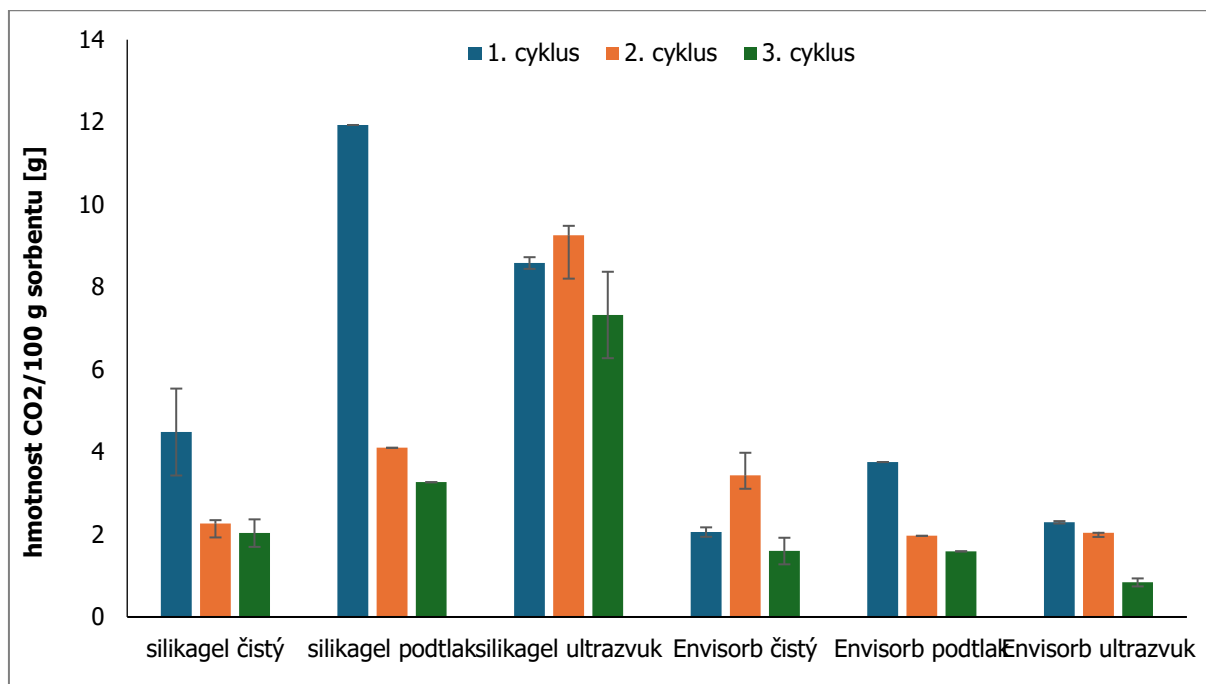
V této práci byly zkoumány vlastnosti sorbentů po aplikaci dvou rozdílných metod impregnace: podtlakové a ultrazvukové. Tyto metody byly využity k rovnoměrnému začlenění polyethyleniminu do porézní struktury sorbentů, což má za cíl zvýšit jejich schopnost adsorbovat molekuly oxidu uhličitého. Před impregnací byly oba sorbenty, silikagel a Envisorb B+, aktivovány v sušárně při teplotě 150 °C po dobu 12 hodin. Tento krok sloužil k odstranění vlhkosti a dalších nečistot z povrchu materiálu, které by mohly ovlivnit proces impregnace. Pro snížení viskozity PEI byl impregnační roztok připraven smícháním polyethyleniminu s methanolem v hmotnostním poměru 4:5. Po smíchání byl roztok intenzivně promíchán po dobu 30 minut, aby došlo k jeho homogenizaci.

Podtlaková impregnace využívá střídavé evakuace a zavzdušnění nádoby obsahující vzorek a impregnační roztok. Tento proces probíhal ve třech cyklech. Nejprve byla nádoba evakuována po dobu 10 minut, čímž došlo k odstranění zbytkových plynů z pórů sorbentu. Následně byla nádoba zavzdušněna po dobu 5 minut, což umožnilo, aby roztok PEI pronikl hluboko do porézní struktury materiálu. Celý cyklus byl opakován třikrát. Pro ochranu vakuové pumpy od vypařování methanolu byl do aparatury přidán chladič obsahující kapalný dusík, který kondenzoval odpařující se rozpouštědlo.

Ultrazvuková impregnace využívá působení ultrazvukových vln, tím dochází k lepšímu míchání a zajištění proniknutí impregnačního činidla do porézního systému sorbentu. Vzorky byly ponořeny do impregnačního roztoku v otevřených nádobách a umístěny do ultrazvukové lázně vyhřáté na 50 °C. Proces impregnace trval 2 hodiny, po jejichž uplynutí byly vzorky z roztoku zfiltrány a následně sušeny při teplotě 70 °C po dobu 12 hodin.

Výsledky

Silikagel impregnovaný podtlakovou metodou vykázal nejvyšší sorpci 11,93 g CO₂/100 g sorbentu v prvním cyklu, ale po regeneraci došlo k značnému poklesu. Ultrazvuková impregnace zajistila stabilní výsledky i po regeneraci, kdy nejvyšší nasorbované množství bylo 9,25 g CO₂/100 g sorbentu. Envisorb B+ měl obecně nižší sorpci, což bylo přičítáno omezené dostupnosti pórů pro molekuly oxidu uhličitého.



Obr. 1: Množství nasorbovaného oxidu uhličitého v cyklech (sorpce a následná regenerace)

Závěry a diskuse

V této práci byla zkoumána nízkoteplotní sorpce oxidu uhličitého na dvou typech adsorpčních materiálů, silikagelu a materiálu Envisorb B+. Cílem bylo zvýšit sorpční kapacitu těchto materiálů prostřednictvím impregnace polyethyleniminu, přičemž byly testovány dvě různé metody impregnace, podtlaková a ultrazvuková.

Výsledky ukázaly, že silikagel impregnovaný podtlakovou metodou dosáhl nejvyšší sorpční kapacity v prvním cyklu. Avšak po regeneraci došlo k výraznému poklesu této kapacity, pravděpodobně v důsledku odpaření impregnačního činidla, kvůli vysoké teplotě regenerace [3].

Naopak ultrazvuková impregnace zajistila stabilnější výsledky, zejména u silikagelu, kde byla zachována vyšší kapacita i po opakovaných cyklech. Materiál Envisorb B+ vykazoval obecně nižší sorpční kapacitu, což bylo přičítáno omezené přístupnosti pórů. Analýza specifického BET povrchu a objemu pórů ukázala, že Envisorb B+ má nejrozvinutější porézní strukturu v oblasti mikropórů, což je těžko přístupná oblast pro záchyt oxidu uhličitého i pro přístup impregnačního činidla.

Literatura

1. Yu C.-H., Huang C.-H., Tan C.-S. (2012): A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol and Air Quality Research* 12 (5), p. 745-769. DOI: 10.4209/aaqr.2012.05.0132.
2. Kyselová V., Cíahotný K. (2018): Příprava impregnovaných materiálů pro záchyt CO₂. *Paliva* 4 (10), s. 100-104. DOI: 10.35933/paliva.2018.04.01.
3. Quang D. V., Dindi A., Rayer A. V., Hadri N. E., Abdulkadir A., Abu-Zahra M. R. M. (2015): Effect of moisture on the heat capacity and the regeneration heat required for CO₂ capture process using PEI impregnated mesoporous precipitated silica. *Greenhouse Gases-Science and Technology* 5, p. 91-101.

INOVATIVNÍ OXIDAČNÍ PŘÍSTUPY K ODSTRANĚNÍ UV FILTRŮ BENZOFENONOVÉHO TYPU Z VODNÉ MATRICE

**Bc. Martina Navrátilová, Ing. Lenka McGachy, Ph.D.,
Ing. Radek Škarohlíd, Ph.D., Ing. Pavlína Těšínská**

Ústav chemie ochrany prostředí; e-mail: navratam@vscht.cz

Klíčová slova: benzofenon; UV filtr; peroxodisíran; pokročilé oxidační procesy; tepelná aktivace

Úvod

Organické mikropolutanty v životním prostředí se v posledních letech stávají předmětem rostoucího vědeckého zájmu, a to zejména vzhledem k jejich potenciálním ekologickým a zdravotním rizikům. Mezi tyto látky patří benzofenony, které jsou běžně používány jako UV filtry v produktech osobní péče, například v opalovacích krémech a běžné kosmetice [1, 2]. Benzofenon-3 (BP3) je v Evropské unii povolen pro použití v kosmetických přípravcích [3]. Benzofenon-1 (BP1) je jeho transformační produkt a je jeden z nejběžnějších zástupců této skupiny. Vykazuje estrogenní aktivitu, což vyvolává obavy ohledně jeho negativního vlivu na vodní organismy i celé ekosystémy [1]. BP1 byl detekován nejen v lidském potu a moči, ale také v různých environmentálních matricích, jako jsou podzemní, povrchové i odpadní vody či sedimenty, což podtrhuje potřebu efektivních metod jeho odstranění [1, 6].

V současnosti se pokročilé oxidační procesy (AOPs z angl. *Advanced Oxidation Processes*) jeví jako perspektivní technologie pro degradaci organických mikropolutantů [3]. AOPs využívají reaktivní radikály, zejména hydroxylové radikály ($\cdot\text{OH}$) nebo síranové radikály ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) s vysokými redoxními potenciály, které díky svým vysokým redoxním potenciálům sehrávají klíčovou roli při efektivním rozkladu organických kontaminantů ve vodném prostředí [4]. AOPs tak nabízejí účinnou alternativu k tradičním metodám čištění vody, které často nedosahují dostatečné účinnosti při odstraňování znečišťujících látek, jako jsou benzofenony [3, 4].

Práce je zaměřena na výzkum degradačních procesů BP1 pomocí pokročilých oxidačních procesů se zaměřením na použití peroxodisíranu (PDS). Experimenty se mění na základě přítomnosti různých podmínek, jako je teplota, přítomnost iontů, pH či změna poměru PDS. Cílem je analyzovat účinnost různých metod a zhodnotit vliv těchto faktorů na degradaci BP1.

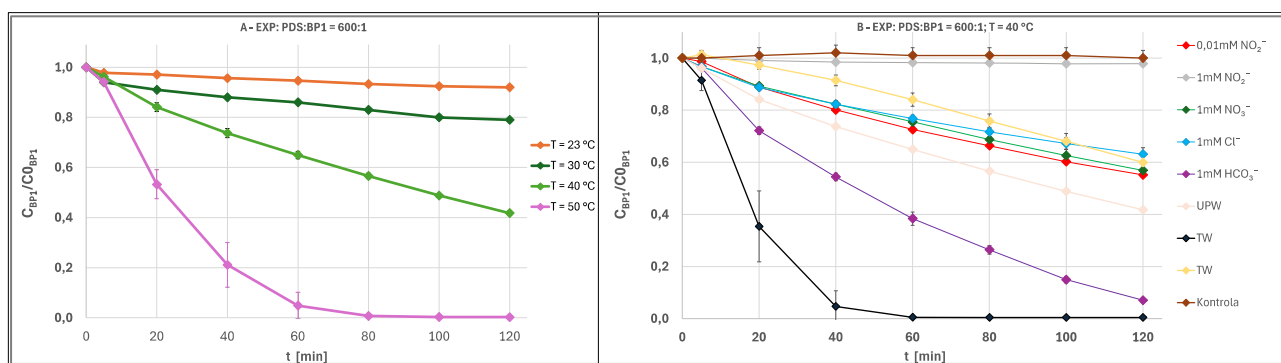
Použité metody

Experimenty byly prováděny v reaktorech o objemu 500 ml, které byly za stálého míchání temperovány na teplotu 40 °C, s výjimkou experimentů, kde byl sledován vliv aktivační teploty. Do každého reaktoru bylo přidáno 396 ml roztoku BP1 a následně 4 ml PDS tak, aby bylo dosaženo počáteční koncentrace BP1 2,5 mg/l. Po přidání PDS byly v pravidelných intervalech 20 minut odebírány vzorky. Každý odebraný vzorek měl objem 4 ml a byl následně filtrován přes PTFE filtr o velikosti pórů 0,2 μm . Ze zfiltrovaného vzorku bylo odebráno 700 μl do vialek určených pro analýzu koncentrace BP1. Tato analýza byla provedena pomocí vysokoúčinného kapalinového chromatografu (HPLC z angl. *High Performance Liquid Chromatography*) vybaveného DAD detektorem. Současně z každého vzorku odebráno 200 μl pro stanovení obsahu PDS a síranových aniontů ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) pomocí kapilární elektroforézy. Hodnota pH byla měřena za použití pH metru. Tento postup umožnil sledovat kinetický průběh koncentrací BP1, PDS a $\text{SO}_4^{\cdot-}$ v čase za stanovených experimentálních podmínek.

Výsledky

Vliv teploty na degradaci BP1: V rámci série experimentů byla degradace BP1 prováděna pomocí PDS v poměru PDS:BP1 = 600:1 za různých teplotních podmínek (viz. Obr. 1 A). V systému, kde byla teplota vzorku udržována na 23 °C po celou dobu experimentu, nebyl pozorován výrazný pokles koncentrace BP1. Naopak při vyšší teplotě 30 °C byla konečná koncentrace BP1 o 20 % nižší než počáteční. Při použití teploty 40 °C klesla koncentrace BP1 o více než 50 %. Při nejvyšše sledované teplotě 50 °C došlo k významnému poklesu koncentrace BP1, přičemž již po 20 minutách klesla koncentrace téměř o 50 % ve srovnání s počátečním stavem a po 120 min byla koncentrace již nulová.

Vliv přídavku iontů: Druhá série experimentů (viz Obr. 1 B) byla zaměřena na degradaci BP1 v přítomnosti různých iontů v ultračisté vodě. Též byla sledována degradace BP1 v kohoutkové a odpadní vodě. Teplota byla ve všech těchto experimentech udržována na 40 °C, přičemž poměr PDS:BP1 byl 600:1. Použity byly ionty NO_2^- , NO_3^- , Cl^- a HCO_3^- v koncentraci 1 mM, přičemž NO_2^- bylo testováno i při koncentraci 0,01 mM s cílem přiblížit se koncentraci v povrchových vodách. Nejvýraznější vliv v ultračisté vodě s přídavky iontů na degradaci BP1 měly HCO_3^- , kde koncentrace BP1 klesla o více jak 90 %. Naopak v přítomnosti 1mM NO_2^- byla degradace BP1 kompletně zastavena. Ostatní ionty vykazovaly podobné účinky, koncentraci BP1 klesla ve všech případech o méně než 50 %. V případě experimentů v kohoutkové vodě byl u degradace BP1 znát velmi významný rozdíl oproti ultračisté vodě, kde již po první hodině experimentu byla koncentrace BP1 nulová, pravděpodobně z důvodu přítomnosti HCO_3^- . V odpadní vodě klesla koncentrace BP1 na 60 % koncentrace původní.



Obr. 1: A – Vývoj koncentrace BP1 při změně teploty, B – Vývoj koncentrace BP1 v různé přítomnosti iontů

Závěry a diskuse

Cílem této práce bylo posoudit degradaci BP1 pomocí AOPs, konkrétně s použitím tepelně aktivovaného PDS, a zhodnotit vliv různých parametrů na tuto degradaci. Výsledky ukázaly, že teplota výrazně ovlivňuje rychlost degradace BP1. Zatímco při 23 °C nebyl pozorován významný pokles koncentrace, zvýšení teploty na 40 °C vedlo k více než 50% snížení koncentrace BP1, přičemž při 50 °C došlo k téměř 100% degradaci BP1 již po první hodině experimentu. Přítomnost iontů v ultračisté vodě měla rozdílný vliv, kdy ionty HCO_3^- vedly k více než 90% poklesu koncentrace BP1, zatímco v přítomnosti ostatních sledovaných iontů došlo k významnému zpomalení této degradace. V reálných vodách byly rovněž pozorovány rozdíly – v kohoutkové vodě proběhla degradace BP1 velmi rychle (100% odstranění), zatímco v odpadní vodě klesla koncentrace pouze o 40 % původní hodnoty. Tyto výsledky zdůrazňují klíčovou roli teploty, složení vody a přítomnosti iontů při návrhu a optimalizaci AOPs pro odstranění BP1 z vodního prostředí.

Literatura

- Careghini A., et al. (2015): Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. 22 (8), p. 5711-5741.
- Imamovic B., Trebše P., Omeragic E. Becic E. Pečet A. Dedic M. (2022): Stability and Removal of Benzophenone-Type UV Filters from Water Matrices by Advanced Oxidation Processes. *Molecules*. 27 (6), p. 1874-1874.
- ECHA. Search for chemicals. Cosmetic Products Regulation, Annex VI - Allowed UV Filters In: [Echa.europa.eu](https://echa.europa.eu/cosmetics-uv-filters). [online]. 2024-11-18 [cit. 2024.11.25]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/cosmetics-uv-filters>.
- Oturan M. A., Aaron J.-J. (2014): Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 44 (23), p. 2577-2641.
- Wang J.L., Xu L. J. (2012): Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 42 (3), p. 251-325.
- Mao J. F., Li W., Ong C. N., He Y., Jong M.-C., Gin K. Y.-H. (2022): Assessment of human exposure to benzophenone-type UV filters: A review. *Environment International*. 167, 107405.

STUDIUM ODSTRANĚNÍ FARMAK Z VODNÉHO ROZTOKU POMOCÍ POKROČILÝCH OXIDAČNÍCH PROCESŮ

**Bc. Monika Lavičková, Ing. Adam Loos, Ing. Radek Škarohlíd, Ph.D.,
Ing. Jiří Kroužek, Ph.D., Ing. Lenka McGachy, Ph.D.**

Ústav chemie ochrany prostředí; e-mail: lavickom@vscht.cz

Klíčová slova: aktivní farmaceutické látky (API); pokročilé oxidační procesy (AOPs); degradace; peroxodisíran; nanoželezo

Úvod

Aktivní farmaceutické látky (API, „Active Pharmaceutical Ingredient“), uvolňované do životního prostředí (ŽP) především z domácností a farmaceutického průmyslu, představují stále rostoucí obavy ohledně jejich dopadů na lidské zdraví a možných nežádoucích účinků na ŽP v podobě narušení ekologické stability. Nedostatečná účinnost konvenčních čistírenských procesů při odstraňování API vede k jejich následnému přenosu do povrchových a podzemních vod. Současné metody pro odstranění API z odpadních vod, jako spalování a adsorpce na aktivním uhlí, čelí významným omezením: spalování je energeticky náročné a adsorpce na aktivním uhlí vytváří sekundární odpad [1].

Pokročilé oxidační procesy (AOPs, „Advanced Oxidation Processes“) se jeví jako slibná metoda pro degradaci API ve vodném roztoku. Kombinace peroxodisíranu (PDS) a sulfidizovaného nanoželeza (nZVI) vykazuje vysoký oxidační potenciál díky schopnosti generovat reaktivní síranové radikály a další reaktivní formy kyslíku. Cílem této studie bylo zhodnotit účinnost AOPs na degradaci API v přítomnosti nZVI aktivovaného PDS (nZVI-PDS). Experimenty jsme zaměřili na studium vlivu různých reakčních parametrů jako je pH, přítomnost scavengerů (v podobě HCO_3^- a Cl^-) a surfaktantu (Tween) na účinnost odstranění syntetického azasteroidu Finasteridu z odpadní vody z jeho výroby [2, 3].

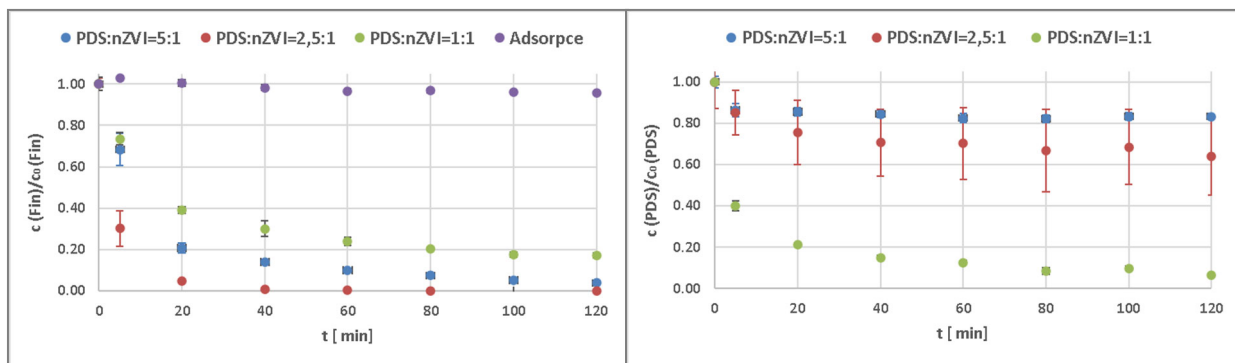
Použité metody

Kinetické experimenty byly prováděny v časovém rozmezí 2 hod. Experimenty probíhaly v termostatu, na třepačce při 23 °C. Vzorky byly odebírány každých 20 minut a okamžitě filtrovány přes 0,2 μm PTFE-HI filtr. Poté byla z každého vzorku prováděna analýza obsahu Finasteridu, PDS a rozpuštěného železa. Experimenty pro tvorbu modelu CCD byly prováděny stejně jako kinetické testy, s cílem sledovat degradační účinnost po dobu 1 hodiny. Obsah Finasteridu byl analyzován pomocí (HPLC 1260 Infinity II Agilent) s kolonou (C18 Poroshell 120), PDS byl analyzován prostřednictvím kapilární elektroforézy (CAPEL-205 Lumex), a obsah rozpuštěného železa byl sledován spektrofotometricky ferrozinovou metodou (Lovibond MultiDirect).

Výsledky

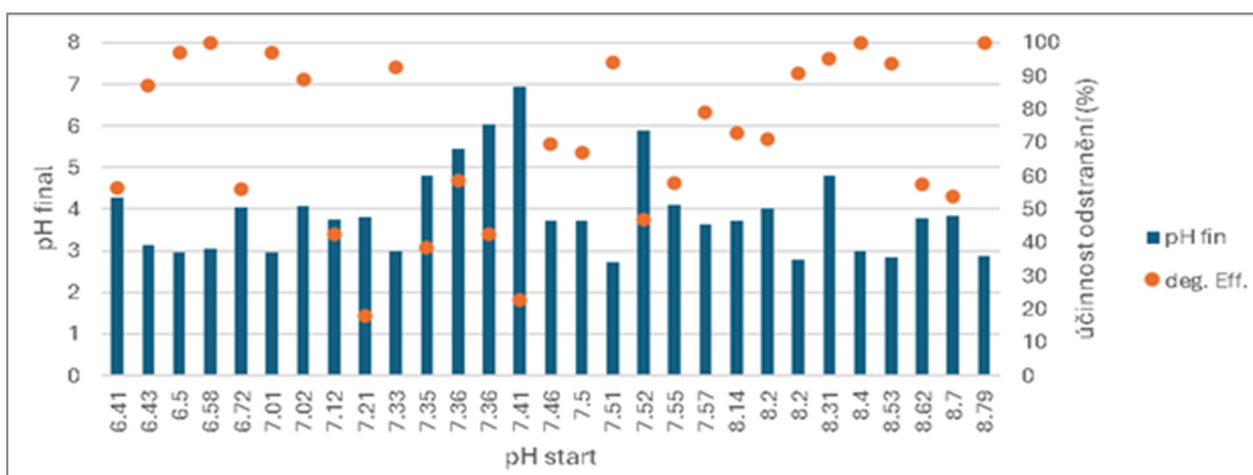
Kinetické testy degradace Finasteridu byly prováděny za různých podmínek nastavení reakčního systému, a to například v rámci různých poměrů PDS:Finasterid a PDS:nZVI. Nejlepších výsledků dosáhl test prováděný v ultračisté vodě při poměru PDS:Finasterid = 100:1 a PDS:nZVI = 2,5:1. Již po uplynutí 1hod dosahovala v tomto případě degradační účinnost odstranění Finasteridu 99,24 % (Obr. 1). Obr. 1 a Obr. 2 zobrazují změnu koncentrace Finasteridu a PDS v čase při různých poměrech PDS:nZVI. Při vyhodnocení výsledků se ukázalo, že startovní pH v rozmezí 6,4-8,8 neovlivňuje degradační účinnost (viz Obr. 3). Zkoumání vlivu samotného sulfidizovaného nanoželeza ukázalo jeho minimální účinek na odstranění Finasteridu, s poklesem koncentrace pod 5 % během 2 hodin (viz Obr. 1), přičemž pravděpodobným mechanismem byl proces adsorpce.

S pomocí metodologie odezvových ploch (RSM, „Response Surface Methodology“) a specificky poté centrálního kompozitního designu (CCD, „Central Composite Design“), byla v programu Statistica navržena série experimentů pro posouzení vlivu vybraných parametrů (Cl^- , HCO_3^- , Tween, molární poměry PDS:Finasterid a PDS:nZVI) na degradační účinnost. Výsledky byly tímto statistickým modelem zpracovány pro sledování kombinovaných vlivů jednotlivých parametrů. Na základě RSM lze poté optimalizovat ideální molární poměry PDS:Finasterid a PDS:nZVI pro dané matice studovaných parametrů.



Obr. 1: Změna koncentrace Finasteridu v čase

Obr. 2: Změna koncentrace PDS v čase



Obr. 3: Vliv startovního pH na degradační účinnost

Závěr

V rámci studie byl zjištěn minimální vliv sulfidizovaného nZVI (5%) na odstranění Finasteridu. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při provádění experimentů v ultračisté vodě při poměru PDS:Finasterid = 100:1 a PDS:nZVI = 2,5:1. Bylo vysledováno, že trend poměru PDS:nZVI není lineární, a s přebytkem nZVI degradační účinnost klesá. Ze statistického vyhodnocení bylo zjištěno, že zásadní vliv na průběh reakce nemá startovní pH ani přítomnost Cl^- . Oproti tomu je degradační účinnost značně negativně ovlivněna přítomností HCO_3^- . Obsažený surfaktant (Tween) účinnost mírně zpomaloval, což mohlo být způsobeno tím, že se jedná o kompetitivní organickou látku v rámci oxidačního systému.

Literatura

1. Iqbal J., Shah N.S., Ali Khan J., Naushad Mu., Boczkaj G., Jamil F., Khan S., Li L., Murtaza B., Han C. (2024): Pharmaceuticals wastewater treatment via different advanced oxidation processes: Reaction mechanism, operational factors, toxicities, and cost evaluation – A review. *Separation and Purification Technology* 347, 127458. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127458>.
2. Qutob M., Alshehri S., Shakeel F., Alam P., Rafatullah M. (2024): An insight into the role of experimental parameters in advanced oxidation process applied for pharmaceutical degradation. *Environ Sci Pollut Res* 31, p. 26452–26479. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-33040-3>.
3. Honarmandrad Z., Sun X., Wang Z., Naushad M., Boczkaj G. (2023): Activated persulfate and peroxymonosulfate based advanced oxidation processes (AOPs) for antibiotics degradation – A review. *Water Resources and Industry* 29, 100194. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2022.100194>.

STUDIUM PERZISTENCE PEROXODISÍRANU V RÁMCI ISCO

Bc. Richard Kostrakiewicz, Mgr. Ing. Marek Martinec, Ph.D.

Ústav chemie ochrany prostředí; e-mail: kostrakr@vscht.cz

Klíčová slova: peroxodisíran; horninový materiál; kinetika; teplota; koncentrace; ISCO

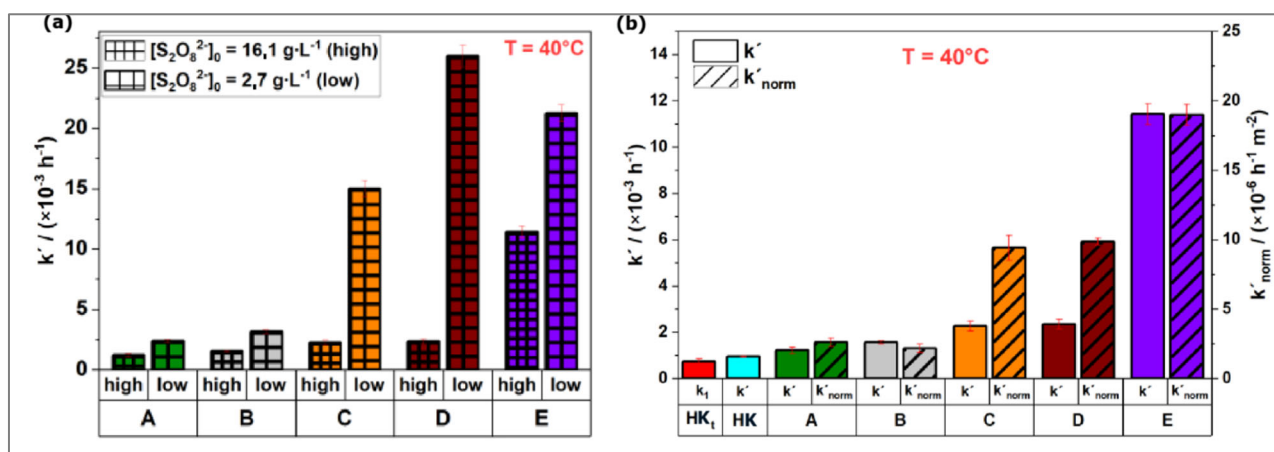
Úvod

Peroxodisíran (PDS) je významným oxidačním činidlem využívaným v rámci *in situ* chemické oxidace (ISCO) pro sanaci podzemních vod, přičemž jeho obliba roste díky vysoké rozpustnosti zdrojových solí ve vodě, relativně nízkým ekonomickým nákladům a perzistenci horninovém prostředí [1]. Aktivací PDS vznikají reaktivní radikály, primárně síranové radikály, které umožňují rozklad/transformaci organických polutantů různými mechanismy [2]. Perzistenci PDS ovlivňuje jak organická hmota, tak minerální povrchy přirozeně se vyskytující v horninovém prostředí [3]. Účinnost ISCO s využitím PDS závisí právě na perzistenci PDS v horninovém prostředí, jejíž některé aspekty nebyly doposud dostatečně prozkoumány. Tato studie se zaměřuje na vliv teploty, koncentrace PDS a dalších faktorů na perzistenci PDS v systémech s reálnými horninovými materiály. Tyto poznatky mohou přispět k efektivnějšímu návrhu a řízení sanací podzemních vod pomocí ISCO s využitím PDS.

Použité metody

Charakterizace horninových materiálů spočívala ve stanovení TOC/TIC, BET povrchu, celkového objemu částic, distribuce pórů, pH, vlhkosti, sytné a měrné hustoty. Analýza prvkového složení byla provedena pomocí ICP-OES a pro porovnání pomocí ED-XRF. Vsádkové experimenty s jednotlivými reálnými horninami probíhaly při teplotách 30-50 °C při konstantním míchání po dobu v řádu dní. Po odběru vzorku probíhala centrifugace (13500 rpm, 60 s) a ředění. Následně byly analyzovány koncentrace PDS a MoO_4^{2-} jakožto interního standardu s využitím kapilární zónové elektroforézy. Z časového vývoje koncentrací PDS se pomocí kinetiky pseudoprvního řádu určily rychlostní konstanty rozkladu PDS pro dané systémy, které byly následně normalizovány specifickým povrchem z BET analýzy. Vliv fyzikálně-chemických vlastností horninových materiálů vůči kinetice rozkladu PDS byl vyhodnocen statistickou metodou analýzy principiálních komponent.

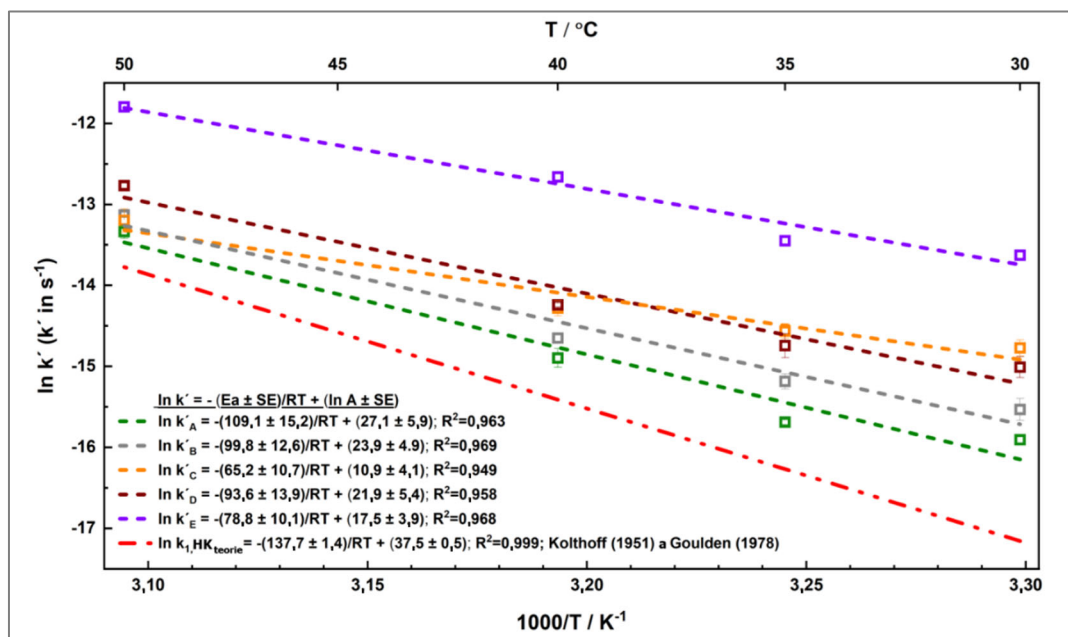
Výsledky



Obr. 1: (a) Rychlostní konstanty rozkladu PDS v jednotlivých systémech pro nízké/vysoké koncentrace PDS při 40 °C. (b) Srovnání určených rychlostních konstant a normalizovaných rychlostních konstant rozkladu PDS na celkový BET povrch pro jednotlivé systémy při 40 °C

Na Obr. 1(a) lze pozorovat rozdíly rychlostních konstant v závislosti na koncentraci PDS. Snížení koncentrace PDS z $16,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ na $2,7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ vedlo ke zrychlení rozkladu PDS. Velké rozdíly vykazovaly systémy C a D. U systémů A, B a E byly rozdíly rychlosti rozkladu PDS v závislosti na koncentraci menší. Vyšší koncentrace PDS tedy vede k vyšší iontové síle, která negativně ovlivňuje interakci molekul PDS s minerálními povrchy a organickou hmotou v materiálech [1]. Dále je z Obr. 1(b) zřejmé, že při

znormalizování rychlostních konstant celkovým BET povrchem ve vsádce eliminujeme vliv rozdílných specifických povrchů materiálů na rychlost rozkladu. Rozdíly mezi systémy určených rychlostních konstant systémů C a D oproti E je výraznější než v případě normovaných rychlostních konstant kdy tento rozdíl mezi systémy se snižuje.



Obr. 2: Závislost rozkladu PDS na teplotě v jednotlivých systémech

Všechny systémy byly analyzovány při 4 teplotách (30, 35, 40 a 50 °C). Z linealizované formy Arrheniovy rovnice byly regresí určeny hodnoty aktivačních energií rozkladu PDS pro všechny systémy (viz Obr. 2). V porovnání s trendem tepelné závislosti homolytického rozkladu PDS ve vodě (k_1) s ostatními naměřenými trendy plyne, že v systémech s méně reaktivními materiály s PDS a s nižšími aktivačními energiemi může být perzistence PDS při vyšších teplotách primárně dána právě tepelným homolytickým štěpením ve vodě, nikoliv interakcí s horninovými materiály.

Statistickou metodou analýzy principiálních komponent byly zjištěny korelace mezi stanovenými fyzikálně-chemickými vlastnostmi systémů a normovanými kinetickými konstantami. Z analýzy byla nalezena silná korelace mezi obsahem Mn, Co, Ni a TOC vůči rychlosti rozkladu PDS.

Závěry a diskuse

Studie prokázala vliv fyzikálně-chemických vlastností horninového prostředí na rychlost rozkladu PDS. Nižší koncentrace PDS zvyšují rychlost rozkladu ve zkoumaných systémech. Tento poznatek je přínosný pro optimalizaci dávky oxidantu při ISCO. Nízké aktivační energie u méně reaktivních horninových materiálů s PDS mohou při vyšších teplotách vést k dominanci tepelného homolytického štěpení PDS, čímž se snižuje význam interakcí s organickou hmotou a minerálními povrchy. Vyšší koncentrace PDS při 40 °C je rychlost rozkladu ovlivňována TOC, Ni a Mn. Nižší koncentrace PDS při 40 °C je rychlost rozkladu ovlivněna TIC, Fe, Ni, Zn a Cr. Na základě zjištěných skutečností má úprava teploty a koncentrace PDS potenciál zlepšit účinnost ISCO.

Literatura

1. Liu H., Bruton T. A., Doyle F. M., Sedlak D. L. (2014): In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Groundwater by Persulfate: Decomposition by Fe(III)- and Mn(IV)-Containing Oxides and Aquifer Materials. Environ. Sci. Technol, California, USA.
2. Sra K. S., Thomson N. R., Barker J. F. (2010): Persistence of Persulfate in Uncontaminated Aquifer Materials. Environ. Sci. Technol, Canada.
3. Johnson R. L., Tratnyek P. G., Johnson R. O. (2008): Persulfate Persistence under Thermal Activation Conditions. Environ. Sci. Technol, Oregon, USA.

ODSTRAŇOVÁNÍ LITHIA Z HASEBNÍCH VOD POMOCÍ KOAGULACE

Bc. Eliška Páleníčková, Ing. Lucie Pokorná, Ph.D.

Ústav chemie ochrany prostředí; e-mail: palenice@vscht.cz

Klíčová slova: koagulace; lithium; hasební voda; FeCl_3 ; PAX 19

Úvod

K požárům elektrobaterií může docházet vlivem mechanického poškození, přehřátí baterie, selhání nabíječky nebo výrobního defektu. V důsledku jmenovaných příčin dochází k narušení separátoru a k přímému kontaktu elektrod, který má za následek vnitřní zkrat, nekontrolovaný tok elektrického proudu a tepelný únik. Vlivem stále rostoucí teploty dochází k tvorbě plynů, nárůstu tlaku v bateriovém článku a jeho následnému prasknutí. Vzniklé plyny se následně vznítí a dojde k požáru či výbuchu. Baterie během hoření navíc generují vlastní kyslík, což jejich hoření dále podporuje [1]. Existuje několik různých metod hašení těchto požárů, jednou z nich je ponoření baterie do vodní lázně [2]. Metoda ponoření do vodní lázně je často používána kvůli efektivnímu snížení teploty a zabránění opětovnému vzplanutí baterie [3]. Nevýhodou této metody je však vznik velkého množství kontaminované hasební vody, která je klasifikována jako nebezpečný odpad a vyžaduje speciální čištění a zpracování, aby se předešlo kontaminaci životního prostředí [4].

Tato práce je zaměřena na čištění hasební vody z vodní lázně, zejména pak na odstraňování lithia. Hasební voda pochází z experimentu, během kterého byla mechanicky poškozena baterie a po dohoření byla na tři měsíce ponořena do vodní lázně. Experiment byl proveden během května na Technickém ústavu požární ochrany. Díky své jednoduchosti a finanční dostupnosti byla pro čištění vybrána metoda koagulace, která patří mezi „nejlepší dostupné techniky“ čištění odpadních vod [5]. Na základě literatury byly doposud testovány 2 komerčně používané koagulanty, kterými jsou FeCl_3 a PAX 19. Klíčovým faktorem pro koagulaci je nalezení optimální dávky koagulantu při vhodné hodnotě pH.

Použité metody

Koagulační testy byly prováděny ve vsádkovém uspořádání na koagulační lavici JT-M6C Flocculation Tester. Pro testy byla použita hasební voda z výše popsaného experimentu. Před zahájením koagulačního testu byla hasební voda přefiltrována přes filtr ze skleněných vláken a následně naředěna tak, aby dosahovala přibližné koncentrace lithia 200 mg/l. Koagulační testy (viz Tab. 1) byly prováděny v 5 různých vsádkách (kádinkách). Nejdříve byla upravena hodnota pH a poté následovala samotná koagulace, která se skládala z fáze rychlého míchání (200 otáček/min po dobu 3 minut), během které byl dávkován koagulant a fáze pomalého míchání (40 otáček/min po dobu 20 minut). Posledním krokem byla sedimentace vzniklého kalu (po dobu alespoň 30 minut).

Doposud byly testovány pouze 2 komerčně dostupné koagulanty, a to FeCl_3 a PAX 19. Jednotlivé vsádky měly objem 1 l, a během koagulačních testů bylo voleno různé pH a různé dávky koagulantu. Analýza byla zaměřena pouze na kapalnou fázi, nikoliv na vzniklý kal. Odběry vzorků k analýze proběhly před každým koagulačním testem a po koagulačním testu z každé vsádky. Analýza na ICP-OES byla zaměřena zejména na lithium, a dále na zbytkovou koncentraci hliníku a železa (v závislosti na typu koagulantu). Pro stanovení organického znečištění byla stanovena hodnota CHSK a NPOC (na analyzátoru TOC).

Výsledky

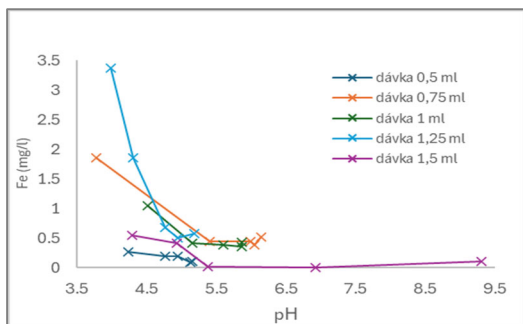
Koagulační testy s koagulantem PAX 19 stále probíhají, ale testy s FeCl_3 byly již ukončeny. Níže tedy budou diskutovány pouze výsledky pro koagulant FeCl_3 . Bylo testováno celkem 5 různých dávek koagulantu, konkrétně 0,5 ml (100 mg Fe^{3+}), 0,75 ml (150 mg Fe^{3+}), 1 ml (200 mg Fe^{3+}), 1,25 ml (249 mg Fe^{3+}) a 1,5 ml (299 mg Fe^{3+}) při různých hodnotách pH. Jako první byla testována dávka 1 ml. Výsledky CHSK vycházely pod mezí detekce, a proto od dalších dávek koagulantu byl měřen parametr NPOC, který je citlivější na nižší hodnoty.

Koagulant FeCl_3 není vhodný pro odstranění lithia. Pro ukázkou jsou v tabulce uvedeny počáteční a výsledné koncentrace lithia a účinnost odstranění lithia pro dávku koagulantu 1 ml a pro různé

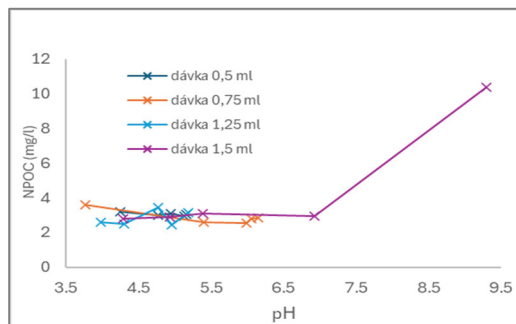
hodnoty pH. Z Obr. 1 je patrné, že do roztoku je přidávkem koagulantu vnášena velmi nízká koncentrace Fe, která s rostoucím pH klesá. Z Obr. 2 je patrné, že koagulant FeCl_3 je účinný pro snížení parametru NPOC ve všech dávkách, ovšem pouze v rozmezí hodnot pH vhodných pro daný koagulant.

Tabulka 1: Účinnost odstranění (%) Li z hasební vody pomocí koagulace

Označení vzorku	Dávka koagulantu (ml)	Hodnota pH během koagulace	konc. Li (mg/l)	účinnost odstranění Li (%)
Počátek			185	
1	1	4,52	191,1	-3,3
2		5,16	194,3	-5,0
3		5,6	187,6	-1,4
4		5,87	188,3	-1,8
5		5,86	183,4	0,9



Obr. 1: Vliv pH a dávky koagulantu na c Fe



Obr. 2: Vliv pH a dávky koagulantu na NPOC

Závěry a diskuse

Samotná koagulace pomocí koagulantu FeCl_3 , a prozatím také pomocí koagulantu PAX 19, se ukázala jako neúčinná při odstraňování lithia z hasebních vod, protože koncentrace lithia se po koagulačním testu významně nezměnila. Nicméně u NPOC došlo k výraznému poklesu, což naznačuje, že koagulace je efektivní při odstraňování organických látek z hasební vody. Koncentrace železa v roztoku narůstá minimálně a většina přidaného železa zůstává v kalu, což je výhodné pro následné zpracování vody. Pokud bychom koagulaci považovali pouze jako stupeň předúpravy, jeví se jako vhodná metoda díky své jednoduchosti a cenové dostupnosti. Dalšími stupni úpravy by mohla být iontová výměna, adsorpce nebo reverzní osmóza. Pokud bychom chtěli zvýšit účinnost koagulace, mohli bychom zvážit její kombinaci s procesem srážení lithia do nerozpustné formy, což by mohlo výrazně zlepšit odstranění lithia z hasební vody.

Poděkování: Tento příspěvek vznikl za účelové podpory MV ČR z projektu VB02000068 „FiLiB - Ochrana obyvatelstva a zasahujících složek IZS ČR před emisemi z požárů lithiových akumulátorů“ v rámci Programu bezpečnostního výzkumu ČR, vývoj, testování a evaluace nových bezpečnostních technologií (SECTECH).

Literatura

1. Reactions, Why Are Electric Vehicle Fires So Hard To Put Out? 2023.
2. Australian Government, D.o.D. 04.10 EV battery fire suppression. Available from: <https://www.evfiresafe.com/ev-fire-suppression-methods>.
3. Funk, E., et al., Fire extinguishment tests of electric vehicles in an open sided enclosure. Fire Safety Journal, 2023. 141, p. 103920.
4. Ministerstvo vnitra České republiky, TÚPO. Aktuální poznatky z elektromobility pro potřeby HZS ČR. Available from: https://www.hasici-vzdelavani.cz/sites/default/files/download/soubory/201007%20Komentovan%C3%BD%20v%C3%BDklad%20k%20MU%20s%20EV-H_0_0.pdf.
5. European Commission: Joint Research, C., et al., Best available techniques (BAT) reference document for waste treatment – Industrial Emissions Directive 2010/75/EU (integrated pollution prevention and control). 2018: Publications Office of the European Union.

VLIV HASEBNÍCH VOD Z POŽÁRŮ LITHIOVÝCH AKUMULÁTORŮ NA PŮDNÍ PROSTŘEDÍ

Martina Křenková, Mgr. Klára Anna Mocová, Ph.D.

Ústav chemie ochrany prostředí; e-mail: krenkovm@vscht.cz

Klíčová slova: ekotoxikologie; lithiové akumulátory; hasební vody; DHA; inhibice

Úvod

V souvislosti s rostoucím úsilím omezit využívání fosilních paliv se zvyšuje podíl elektromobilů využívajících různé typy lithiových akumulátorů. Tyto baterie mohou při mechanickém či tepelném poškození způsobit požár, během něhož vznikají zplodiny kontaminující nejen ovzduší, ale také hasební vody. Únik těchto vod do okolí představuje riziko pro životní prostředí. Cílem této práce bylo studium vlivu hasebních vod na půdní prostředí, a to na základě změn půdní dehydrogenázové aktivity (DHA).

Použité metody

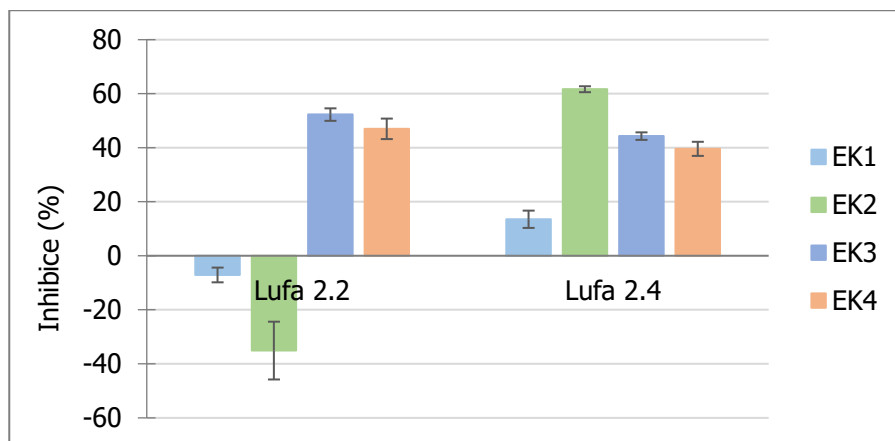
Dehydrogenázová aktivita byla nejprve testována na standardní půdě při různých hodnotách retenční vodní kapacity (WHC, *Water Holding Capacity*) a koncentrace substrátu (TTC, trifenyltetrazolium chlorid). Experiment probíhal v souladu s normou ČSN EN ISO 23753-1 [1]. Ve druhé části práce byly použity standardní půdy Lufa 2.2 a Lufa 2.4 (LUFA Speyer, Německo). Tyto půdy byly kontaminovány čtyřmi vzorky hasebních vod (s označením EK1-4) získaných z Dekonta a. s. a následně inkubovány po dobu 7 dní při 20 °C. Před inkubací i po jejím ukončení bylo změřeno pH půdních vzorků dle normy ČSN ISO 10390 [2]. Po inkubační době byla část kontaminovaných půd odebrána a podrobena další inkubaci, tentokrát se substrátem obsahujícím TTC. Ten se činností dehydrogenáz přeměňuje na TPF (trifenyltetrazolium formazan). Po 20 hodinách byly směsi extrahovány pomocí acetonu a zcentrifugovány. Na spektrofotometru Shimadzu UV-1800 byla změřena absorbance supernatantu, která je úměrná koncentraci TPF. Z výsledných hodnot byl určen stupeň inhibice, korigovaný na kontrolní vzorky (tataž půda obsahující kohoutkovou vodu).

Výsledky

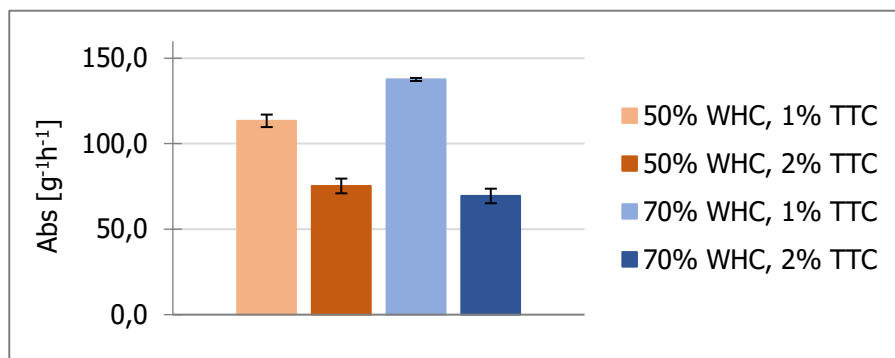
Před zahájením testů DHA byly vzorky hasebních vod podrobeny rozšířenému chemickému rozboru, zahrnujícímu také ionty kovů. Hodnoty vybraných ukazatelů jsou uvedeny v Tab. 1 a je z nich patrné, že hasební vody jsou značně alkalické a mají vysoké hodnoty neutralizačních kapacit. Z rozpuštěných kovů dominuje lithium, dále bývá významně zastoupen hliník. Naopak ve velmi nízkých koncentracích se v hasebních vodách vyskytuje vápník a hořčík, což může souviset s jejich vysrážením v alkalickém prostředí. Toxické kovy jako je olovo, kadmium, chrom aj. byly ve všech vzorcích pod mezí stanovitelnosti. Při prvním testu DHA byla nejvyšší aktivita, vyjádřena hodnotou absorbance, zjištěna v půdách s přidávkou 1% TTC (Obr. 1) Z těchto výsledků byly dvě nejvyšší hodnoty porovnány a pro následné testování byla vybrána půda s 50% WHC (vodní kapacitou půdy). Testování DHA kontaminovaných půd odhalilo, že ve většině případů došlo k inhibici mikrobiální aktivity, nicméně ve dvou případech byla zaznamenána slabá až výrazná stimulace (viz Obr. 2). Měření pH kontaminovaných půd ukázalo, že ve všech testovaných vzorcích došlo ke změně jeho hodnoty ve srovnání s kontrolou (viz Tab. 2).

Tabulka 1: Vybrané fyzikálně-chemické ukazatele vzorků hasebních vod (EK1-4)

Ukazatel	EK1	EK2	EK3	EK4
pH	8,58	10,7	12,4	11,9
konduktivita (mS/cm)	2,18	6,68	14,0	6,19
KNK _{4,5} (mmol/l)	21,3	87,8	84,5	59,2
KNK _{8,3} (mmol/l)	2,83	42,2	67,8	33,5
Li (mg/l)	166	1033	8,56	581
Ca (mg/l)	4,10	0,112	<LOQ	0,013
Mg (mg/l)	0,658	0,139	<LOQ	0,190
Al (mg/l)	0,833	29,2	54,7	62,5
Fe (mg/l)	0,037	0,112	0,164	0,082



Obr. 1: Absorbance jednotlivých vzorků testované půdy při různých hodnotách WHC a TTC



Obr. 2: Inhibice DHA ve vzorcích hasebních vod

Tabulka 2: Hodnoty pH půdních vzorků a kontrol po uplynutí inkubační doby

	EK1	EK2	EK3	EK4	Kontrola
Lufa 2.2	6,2	6,9	6,9	6,7	6,0
Lufa 2.4	7,5	8,3	8,2	8,0	7,3

Závěry a diskuse

Výsledky měření ukázaly, že ve všech vzorcích došlo ke změně pH. Tento fakt mohl významně narušit kationtovou výměnnou kapacitu půd. V kyselějším prostředí se ionty stávají mobilnějšími, a tedy dostupnějšími. Organismy tedy mohly vázat nejen více toxických kovů, ale také biogenních prvků.

Vysoké hodnoty konduktivity ve vzorcích EK2, EK3 a EK4 mohly značně narušit osmotický tlak a tím ovlivnit stresovou reakci (a tedy inhibici aktivity) mikroorganismů.

Poděkování: Tento příspěvek vznikl za účelové podpory Ministerstva vnitra České republiky z projektu VB02000068 „FiLiB – Ochrana obyvatelstva a zasahujících složek IZS ČR před emisemi z požárů lithiových akumulátorů“ v rámci Programu bezpečnostního výzkumu ČR, vývoj, testování a evaluace nových bezpečnostních technologií (SECTECH).

Literatura

- ISO (2002) Soil quality: Determination of dehydrogenase activity in soils, part 1: method using triphenyltetrazolium chloride (TTC). International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO (2005) Soil Quality: Determination of pH. ISO 10390. International Organization for Standardization, Geneva.

STUDIUM VLIVU NOVÝCH LÁTEK ANALOGICKÝCH STRIGOLAKTONŮ NA ELONGACI KOŘENE

Iva Thürllová, Ing. Šárka Petrová, Ph.D.

Ústav chemie ochrany prostředí; e-mail: thurlovi@vscht.cz

Klíčová slova: strigolaktony; fytohormony; parazitické rostliny; vývoj rostlin; klíčení

Úvod

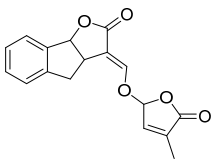
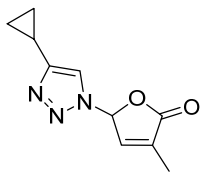
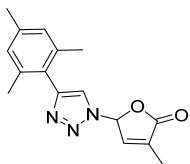
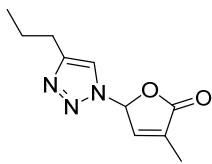
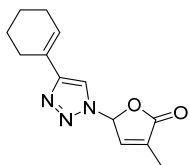
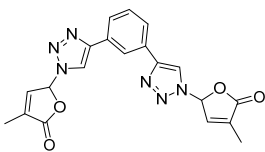
Strigolaktony jsou skupinou fytohormonů významně ovlivňující vývoj rostlin. Působí na větvení a růst kořenů, tvorbu kořenových vlásků a ve funkci signálních molekul na arbuskulární mykorhizní houby a parazitické rostliny. Jsou produkovány kořeny rostlin a částečně uvolňovány do rhizosféry, kde upozorňují AM houby a parazitické plevely na přítomnost rostlin. Symbióza s AM houbami zajišťuje rostlinám dostatečný příjem N, P a minerálních látek a tvoří ji přes 80 % suchozemských rostlin [1, 2].

Jako signál přítomnosti hostitele využívají strigolaktony také parazitické rostliny, které nejsou schopny samostatného života po vyklíčení a v půdě přečkávají v dormantním stavu v podobě semen. Po vyklíčení se rostlina musí připojit na hostitele, jinak do doby pár dní zahyne. Toho se dá využít v praxi, kdy můžeme pomocí signálních molekul (strigolaktonů) přimět parazitickou rostlinu k vyklíčení, aniž by byla přítomna hostitelská rostlina. Parazitické rostliny vyklíčí, po pár dnech zahynou a poté je možné do ošetřené půdy vysadit průmyslové plodiny. Problémem přírodních strigolaktonů je, že se v půdě příliš rychle rozkládají. Současný výzkum se snaží syntetizovat analogy přírodních strigolaktonů, které by měly stejný vliv na parazitické plevely a v půdě setrvaly déle [1, 3]. Tato práce zkoumá vliv některých analogů na růst kořene huseníčku rolního.

Použité metody

Kultivace huseníčku rolního (*Arabidopsis thaliana*) probíhala na agarovém médiu za sterilních podmínek. Sterilizovaná semena *A. thaliana* nejdříve týden klíčila a poté byla přesazena na sterilní destičku s připraveným agarovým médiem obsahujícím příslušnou koncentraci zkoumané látky. Bylo použito 5 látek: MD1121, MD1124, MD1125, MD1136 a MD1146 (viz Tab. 1).

Tabulka 1: Seznam kódů použitých látek se vzorci

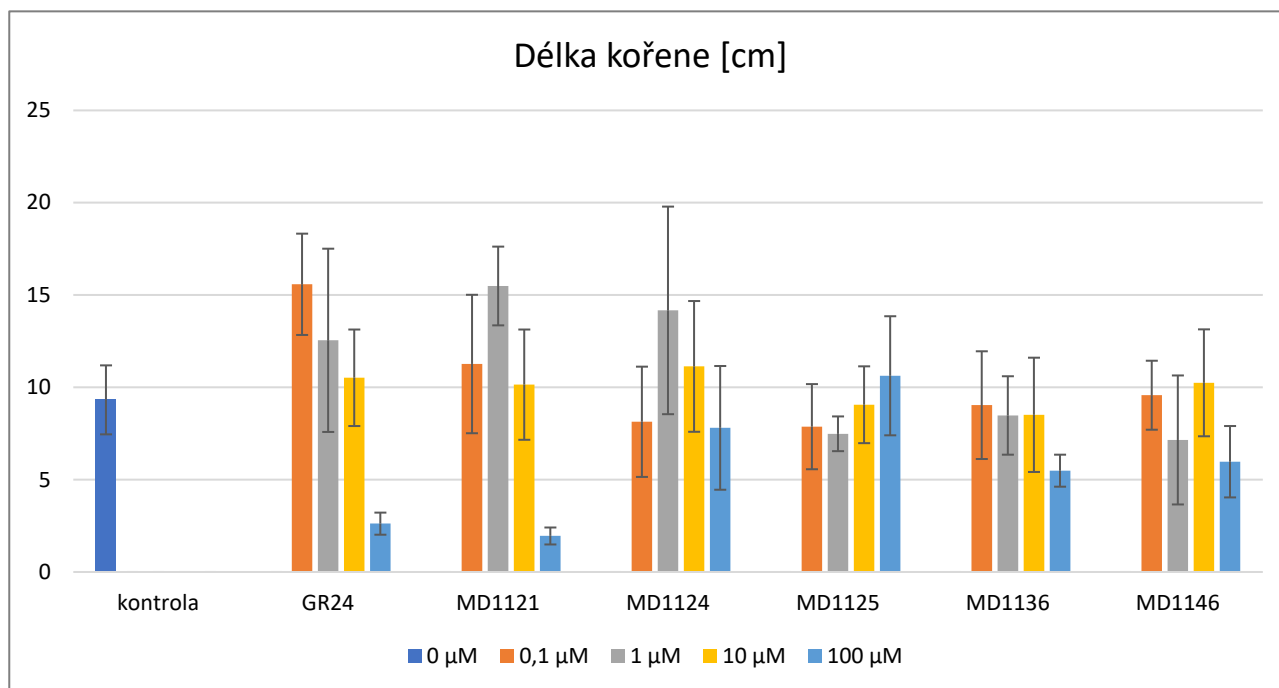
Kód	Vzorec	Kód	Vzorec
GR24		MD1125	
MD1121		MD1136	
MD1124		MD1146	

Dále byla zkoumána analoga přírodních strigolaktonů GR24 s prokázanými pozitivními účinky. Pro každou látku byly připraveny 4 koncentrace; 0,1 $\mu\text{mol/l}$, 1 $\mu\text{mol/l}$, 10 $\mu\text{mol/l}$ a 100 $\mu\text{mol/l}$. Všechny testy byly provedeny ve třech paralelních stanoveních. Test probíhal týden, poté byly kořeny

naskenovány a podrobeny obrazové analýze pomocí programu WinRhizo 2019. Výsledky obrazové analýzy byly statisticky vyhodnoceny a zpracovány do grafu.

Výsledky

Z obrazové analýzy byl vyhodnocen parametr délky kořene pro každou rostlinu zvlášť. Výsledky pro všech devět rostlin byly zprůměrovány a byla vypočtena směrodatná odchylka. Následně byly hodnoty zpracovány do grafu společně s kontrolou, jejíž agarové médium neobsahovalo žádnou z látek analogických strigolaktonům (viz Obr. 1).



Obr. 1: Graf délek kořene pro zkoumané látky o uvedených koncentracích

Závěry a diskuse

Z výsledků lze pozorovat, že nejvýraznější vliv mají látky MD1121 a MD1124. Tyto dvě látky se svým efektem celkově nejvíce přibližují vlivu GR24. Naopak MD1136 a MD1146 nemají oproti kontrolnímu stanovení významný účinek. U GR24 se stoupající koncentrací klesá míra pozitivního účinku na kořen a při koncentraci 100 $\mu\text{mol/l}$ je účinek dokonce výrazně negativní. V kontrastu s GR24, kde má největší efekt nejnižší koncentrace 0,1 $\mu\text{mol/l}$, se podpurný vliv MD 1121 a MD1124 nejvýrazněji projevuje při koncentraci 1 $\mu\text{mol/l}$. U všech látek koncentrace 100 $\mu\text{mol/l}$ inhibuje růst kromě MD1125, kde působí pozitivně.

Literatura

1. Dvořáková M., Vaněk T. (2015): Strigolaktony – Struktura a Funkce V rostlinách. Chem. Listy, 109, p. 762-769.
2. Gomez-Roldan V., Femas S., Brewer P. B., Puech-Pagès V., Dun E. A., Pilot J.-P., Letisse F., Matusova R., Danoun S., Portais J.-C., Bouwmeester H., Bécard G., Beveridge C. A., Rameau C., Rochange S. F. (2008): Strigolactone Inhibition of Shoot Branching. Nature, 455 (7210), p. 189–194. <https://doi.org/10.1038/nature07271>.
3. Dvorakova M., Hylova A., Soudek P., Petrova S., Spichal L., Vanek T. (2019): Triazolide Strigolactone Mimics as Potent Selective Germinators of Parasitic Plant Phelipanche Ramosa. Pest Management Science, 75 (7), p. 2049–2056. <https://doi.org/10.1002/ps.5330>.

POROVNÁNÍ SCHOPNOSTÍ MOBILNÍHO A LABORATORNÍHO GCMS KVANTIFIKOVAT OBSAH THC VE VZORKU

Bc. Adéla Picková, Mgr. Ing. Marek Martinec, Ph.D.

Ústav chemie ochrany prostředí; e-mail: pickovad@vscht.cz

Klíčová slova: THC; Δ^9 -tetrahydrocannabinol; mobilní GCMS; plynová chromatografie; hmotnostní spektrometrie; terénní analýza; Griffin G510; kvantitativní analýza

Úvod

Cannabis sativa patří mezi nejzneužívanější psychoaktivní látky světa. Je tedy třeba neustále vyvíjet způsoby její detekce a kvantifikace, a to především takové, které je možné používat v terénních podmínkách [1]. Rychlé určení koncentrace látky ve vzorku ihned po jejím zadržení je důležitým rozšířením možností bezpečnostních složek, vzhledem ke znění zákonů vztahujících se k těmto látkám. Dále je to důležitý prvek pro kontrolu kvality a škodlivosti produktu pro organismus uživatele.

Za tímto účelem je používán mimo jiné i mobilní GCMS přístroj Griffin G510 [2]. V této práci je mým cílem porovnat jeho kvantifikační schopnosti s přístrojem laboratorním. Dále také nalézt optimální přípravu vzorků pro tento přístroj, využitelnou v terénních podmínkách analýzy.

Použité metody

Stanovování látky probíhalo metodou vnitřního standardu. Do kalibrační křivky pak byla vynesena závislost poměru ploch píků analytu a vnitřního standardu na vypočítané koncentraci Δ^9 -THC v daném kalibračním roztoku. Pro vytvoření kalibrační křivky byl připraven zásobní roztok vnitřního standardu dokosanu v rozpouštědle toluenu o výsledné koncentraci 1,0417 mg·ml⁻¹. Tímto byl poté ředěn čistý zásobní vzorek Δ^9 -THC za účelem získání roztoků o vzrůstající koncentraci (viz Tab. 1).

Tabulka 1: Řada roztoků pro měření kalibrační křivky

Označení roztoku	0,1	0,25	0,5	1	2,5	5	7,5	10
Koncentrace Δ^9 -THC [mg·ml ⁻¹]	0,1237	0,3071	0,6141	1,2358	2,8144	5,5360	8,2573	11,0667

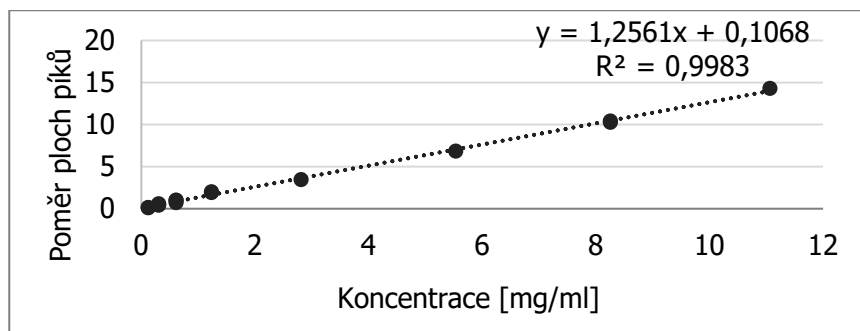
Měření bylo prováděno na dvou přístrojích GCMS. Nejdříve přenosný GC-MS Griffin G510 s 15 m dlouhou a 0,18 mm širokou kolonou LTM DB-5MS s tloušťkou filmu 0,25 μ m, za využití helia (čistota 5.5, Linde) jakožto nosného plynu. Dále byl využit laboratorní přístroj Thermo Finnigan Trace GC 2000 s hmotnostním spektrometrem DSQ II. Zde byla kolona 60 m dlouhá a 0,32 mm široká s 1 μ m filmem stacionární fáze DB-5MS UI.

Data byla sbírána vždy daným měřicím přístrojem a zpracována přímo v jeho softwaru. Identifikace a integrace píků podle TIC probíhala vlastnoručně, a to jak píků vnitřního standardu, tak i píků analytu. Statistická analýza byla provedena pomocí funkce Analýza dat v programu Microsoft Excel.

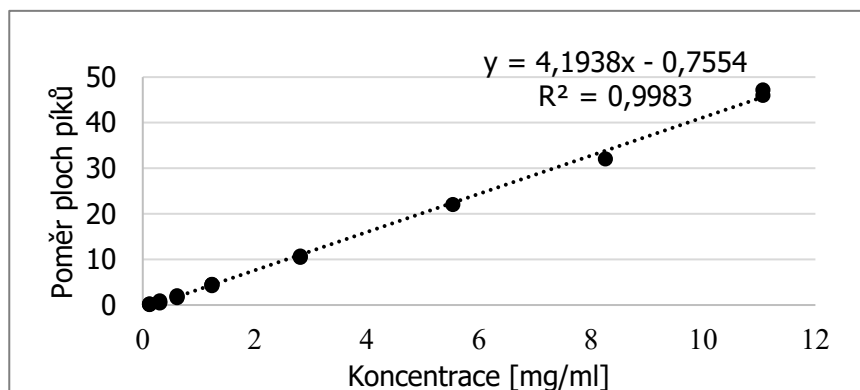
Výsledky

Pro optimalizaci postupu bylo potřeba určit optimální rozpouštědlo, dobu extrakce do tohoto rozpouštědla, a také vhodný vnitřní standard. Optimální rozpouštědlo bylo zjištěno porovnáním extrakčních schopností 5 látek (methanolu, ethanolu, izopropylalkoholu, dichlormethanu, a toluenu), z nichž se nejefektivnějším ukázal toluen. Dostačující čas byl zjištěn jako 5 minut postupným měřením vzorku odebraného po různých časech extrakce (5 min, 10 min, 15 min, a 20 min). Nakonec byl určen optimální vnitřní standard sledováním retenčních časů alifatických alkanů o různých délkách (ikosanu, henikosanu, a dokosanu), z nichž nejblíže Δ^9 -THC eluoval dokosan.

Proměřením 9 kalibračních roztoků v koncentračním rozsahu Δ^9 -THC od 0,1237 do 11,0667 mg·ml⁻¹ byla získána kalibrační křivka pro přístroj přenosný (viz Obr. 1), i laboratorní (viz Obr. 2). Měření každého bodu bylo opakováno třikrát a byly vyřazeny body, které byly silně odchýleny.



Obr. 1: Kalibrační křivka poměrů píků vnitřního standardu a analytu v závislosti na koncentraci roztoků kalibrační řady, měřeno přenosným přístrojem Griffin G510



Obr. 2: Kalibrační křivka poměrů píků vnitřního standardu a analytu v závislosti na koncentraci roztoků kalibrační řady, měřeno laboratorním přístrojem

Analytickým nástrojem regrese byly získány hodnoty směrodatných odchylek a směrníc obou kalibračních křivek. Z těchto údajů byly pro oba přístroje vypočítány limity detekce a stanovitelnosti. Nakonec byly porovnány hodnoty R^2 , LOD a LOQ obou přístrojů (viz Tab. 2).

Tabulka 2: Porovnání hodnot přenosného a laboratorního přístroje

Přístroj	Hodnota R^2	LOD [$\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$]	LOQ [$\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$]
Griffin G510	0,9983	0,17	0,52
Laboratorní	0,9983	0,16	0,47

Závěry a diskuse

Byla zjištěna optimální rychlá a jednoduchá příprava rostlinných homogenizovaných vzorků *Cannabis sativa*, využitelná v terénních podmínkách analýzy. Porovnáním výsledků naměřených mobilním a laboratorním přístrojem byly zjištěny jejich srovnatelné hodnoty limitů detekce a stanovitelnosti.

Bylo prokázáno, že mobilní GC-MS přístroj Griffin G510 je schopen ve vzorcích konopí detekovat Δ^9 -THC a další kanabinoidy přímo v terénu do přibližně 20 minut, včetně přípravy vzorku. Přístroj dokáže kvantifikovat obsah Δ^9 -THC ve vzorku v širokém koncentračním rozmezí cca 0,1 – 11 $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$, což tuto metodu činí vhodnou pro terénní analýzy konopí. Je plánováno využití této metody pro potřeby policie, celní správy, a hasičů.

Literatura

1. Drielak S. C. (2004): *Hot zone forensics: chemical, biological, and radiological evidence collection*; Charles C Thomas Publisher.
2. *GC-MS Griffin G510*. RMI, s.r.o., 2024. <http://www.rmi.cz/gc-ms-griffin-g510> (accessed 2024 26. 4.).

NOVÁ HYDROCHEMICKÁ ZONACE MARIÁNSKOLÁZEŇSKÝCH MINERÁLNÍCH PRAMENŮ

Bc. David-Aaron Landa, Mgr. Jakub Mareš, Ph.D.

Ústav chemie ochrany prostředí; e-mail: landad@email.cz

Klíčová slova: technologie exploatace; Mariánské Lázně; hydrochemická zonace; termometrie; minerální vody

Úvod

Mariánskolázeňskou zřidelní oblast lze považovat z hlediska chemického složení minerálních vod za nejpestřejší v ČR, což vede k velmi komplikovaným hydrochemickým i hydraulickým vztahům [1, 2, 3]. V posledních dekádách ale dochází na jedné straně ke snaze maximalizovat exploatační kapacity struktury a na druhé straně účinně chránit toto přírodní bohatství [4]. Hlavním cílem práce bylo provést základní výzkum horizontální, vertikální i časové hydrochemické proměnnosti, díky kterému bude možné vymyslet a sestavit účinnou technologii exploatačního systému tak, aby byly stávající poměry udržitelné při adekvátním využívání zdrojů. Terénní a laboratorní měření tuto zonaci i klasifikaci minerálních pramenů provést umožnily.

Použité metody

Aby bylo dosaženo stanovených cílů, bylo třeba provést zejména rešerši dostupných publikovaných i nepublikovaných odborných zpráv. Dále pak byla pro zpřesnění bilančních výpočtů a posouzení variability provedena terénní mapování všech vodních toků v zájmové oblasti. Zájmová oblast, měla rozlohu 20,5 km² s více než 20 km vodních toků. Mapování pramenů mohlo být prováděno pouze v mrazích. K vyhledávání pramenů byla využita termokamera, která s vysokou přesností určuje místa vývěrů. Následně byla u pramene změřena teplota, hodnota pH, elektrická konduktivita a obsah CO₂. Tam, kde to bylo možné, byla měřena i vydatnost. Nutno podotknout, že k posouzení úpravy technologie exploatace bylo nezbytné nové prameny nejen najít, ale i dlouhodobě sledovat. U pramenů, které byly vytipovány jako nejrepresentativnější, byly odebrány vzorky na laboratorní analýzu. Chemická stanovení proběhla v laboratořích ČGS pomocí přístrojů ICP-MS (kationty), HPLC (anionty), popř. titračně (rozpuštěný CO₂). Vyhodnocení velkého souboru dat bylo provedeno statistickým programem R [5] a geoinformačním programem QGIS [6].

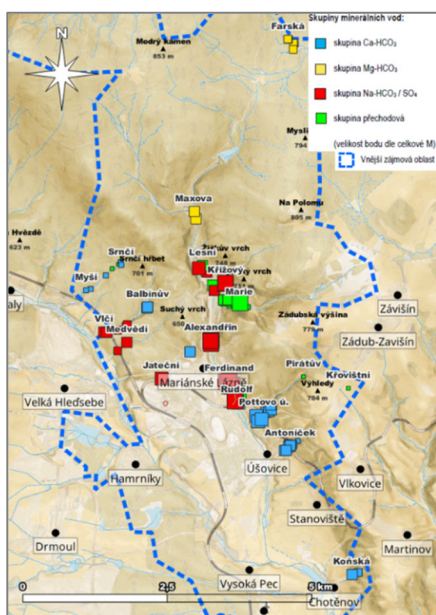
Výsledky

Podařilo se vyčlenit 4 hlavní skupiny minerálních pramenů (viz Obr. 1). Prvním typem jsou minerální vody s dominancí Ca²⁺ a HCO₃⁻, druhým typem jsou vody s dominancí Na⁺ a HCO₃⁻, popř. SO₄²⁻ (tyto vody lze označit za tzv. vody karlovarského typu [7]), třetím typem jsou vody s dominancí Mg²⁺ a HCO₃⁻ a poslední skupinu tvoří prameny, které jsou zařazeny do tzv. přechodové skupiny. To znamená, že vykazují znaky vícero skupin současně. Hydrochemické skupiny vývěrů v zájmové oblasti tvoří plošné celky. Mg²⁺ typ vod dominuje v S části města, Ca²⁺ v J a Na⁺ v centru Lázní. Přechodová skupina se nachází mezi těmito celky. Tato hydrochemická variabilita závisí na geologickém podloží v infiltrační, tranzitní i vývěrové oblasti. Tak jako horizontální variabilitu chemismu vod se podařilo identifikovat i vertikální a časové změny. Po dokončení hydrochemické zonace bylo třeba diskutovat vztah mezi chemismem hornin a chemismem vyvěrající vody. Byly potvrzeny předchozí studie, že vody bohaté na Mg²⁺ pramení v místech s ultrabazickými horninami nebo např. vody s vysokým podílem Ca²⁺ z amfibolitů. Detailní rešerši a díky novým měřením bylo zjištěno, že navíc dochází ke změnám složení minerálních vod v čase (viz Tab. 1).

Tabulka 1: Změny v chemickém složení pramenů v % / 10 let

Pramen	Charakteristika	Celková M	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Marie BJ 6 MP nová	slabě mineralizovaný	+7	+11	+6	+8	+15	+11	-2
Křížový IV	silně mineralizovaný	-8	-8	-6	-9	-8	-9	-7

Díky srovnání historických dat se současnými lze říci, že celý systém jímání je provázaný. Málo mineralizované prameny, které jsou čerpané, pravděpodobně mohou v dlouhodobém měřítku ovlivňovat i prameny velmi mineralizované, které vyvěrají přirozeně a jsou v blízkém okolí.



Obr. 1: Zařazení mariánskolázeňských minerálních pramenů do skupin dle chemického složení

Závěry a diskuse

Poznatky získané řešením tohoto problému budou sloužit pro nastavení technologie vhodnější ochrany Lázní, a zásadně přispět k udržitelnosti balneologického významu velmi mineralizovaných ML pramenů. Zejména analýza časových změn chemického složení vede u části vývěrů k důvodným obavám o udržení stávajícího léčebného významu pramenů, jelikož klesají koncentrace hlavních i vedlejších iontů. Mezi možné reparativní technologie řadím zejména zásadní omezení čerpání minerálních vod na úkor využití přelivných váz či plynotěsných obturátorů tak, aby zdroje nebyly přetěžovány. Zároveň by bylo dobré nepovolovat další jímací objekty a nenavyšovat povolená čerpaná množství. V případě požadavku na rozšíření jímací struktury se doporučuji zaměřit na eliminaci úniků vody z minerálovodů, či na využití pramenů, které byly v bližším okolí lázní zjištěny, ale jsou bez užitku vypouštěny. Za preventivní opatření dále považuji omezení rotačně příklepového vrtání při průzkumné činnosti na minerální vody. Metodika postupu sběru a vyhodnocení dat lze přitom využít i v jiných lázeňských oblastech.

Poděkování: Prezentované výsledky byly získány v rámci projektu TAČR SS06010461: *Tvorba podkladů pro stanovení Ochranných Pásů HG fenoménů v CHKO Slavkovský les*.

Literatura

1. Dovolil M. (1961): Hydrogeologie oblasti kyselek v Mariánských Lázních a v jejich širokém okolí, Přírodovědecká fakulta UK Praha.
2. Klír S. (1953): Zpráva o geologickém a hydrogeologickém průzkumu okolí Mariánských Lázní a Lázní Kynžvartu. Přírodovědecká fakulta University Karlovy, Praha.
3. Dvořák J., Horna V. (1976): Hydrogeologický vývoj zřídelních struktur - Hydrogeologický vývoj zřídelní struktury v Mariánských Lázních - Závěrečná zpráva. Výzkumný ústav balneologický, Mariánské Lázně, Ruská 487, úkol č. 23 - 02 - 1, Mariánské Lázně.
4. Drbal M. (2014): Hydrogeologické odzkoušení průzkumných hydrogeologických vrtů HV-43 a HV-44 ve zřídelní struktuře Ferdinandových pramenů v Mariánských Lázních - Závěrečná zpráva. Aquatest a.s. Geologická 4, 152 00 Praha 5. Kód zakázky: Mariánské Lázně - Ferdinandovy prameny - HGP, číslo zakázky: 341130271000, objednatel: Cristal Palace a.s., Karlovy Vary.
5. QGIS.org (2024): QGIS Geographic Information System. QGIS Association. <http://www.qgis.org>
6. RStudio Team (2020): RStudio: Integrated Development for R. RStudio, PBC, Boston, MA URL <http://www.rstudio.com/>.
7. Šmejkal V., Pačes T. (1992): Vznik minerálních vod karlovarského typu. Geologický průzkum 34, 2 (398), s. 33 - 37.

HODNOCENÍ ENVIRONMENTÁLNÍCH DOPADŮ VÝROBY CHLEBA METODOU LCA

Bc. Anna Kučerová, Ing. Eliška Purkarová, Ph.D.

Ústav udržitelnosti a produktové ekologie; e-mail: kucerobb@vscht.cz

Klíčová slova: chléb; LCA; udržitelnost; environmentální dopady; potravinářství

Úvod

Potravinářský průmysl patří mezi největší průmyslová odvětví, s čímž souvisí rozsáhlé přispívání ke změně klimatu [1]. Se zrychlujícím růstem lidské světové populace nezbytně také roste spotřeba potravin, chléb nevyjímaje. Přitom samotné stravovací návyky jednotlivců mohou výrazně ovlivnit rozsah environmentálních dopadů spojených s potravinami [2]. Dalším velkým nešvarem, který negativně dopadá na životní prostředí je plýtvání jídlem. Pokud nebudou podniknuty kroky pro zvýšení povědomí veřejnosti o dopadech stravování na životní prostředí a nebudou navrhovány a doporučovány udržitelné trendy v produkci potravin, bude i nadále docházet ke zhoršování environmentálních dopadů potravinářského průmyslu [3].

Záměrem této práce je identifikovat environmentální dopady spojené s výrobou chleba a na základě této analýzy navrhnout potenciální technologické inovace, jež by mohly vést ke snížení environmentální zátěže.

Data potřebná pro analýzu byla získána od Votické pekárny, s.r.o. Jedná se o rodinnou, částečně automatizovanou pekárnu operující v regionálním měřítku. Tato pekárna nabízí širokou škálu produktů – pro praktické účely byl za posuzovaný referenční výrobek pro analýzu environmentálních dopadů zvolen kváskový chléb. Víme, že chléb si lidé připravují již po dlouhá staletí a v historii nese významnou úlohu jako symbol prosperity a přežití. Zároveň se i v současnosti jedná o klíčový prvek stravy, který propojuje tradici s moderním stravováním [4]. Kváskový chléb představuje tradiční pekařský výrobek a zároveň jeho produkce tvoří polovinu celkové výroby chleba v posuzované pekárně.

Použité metody

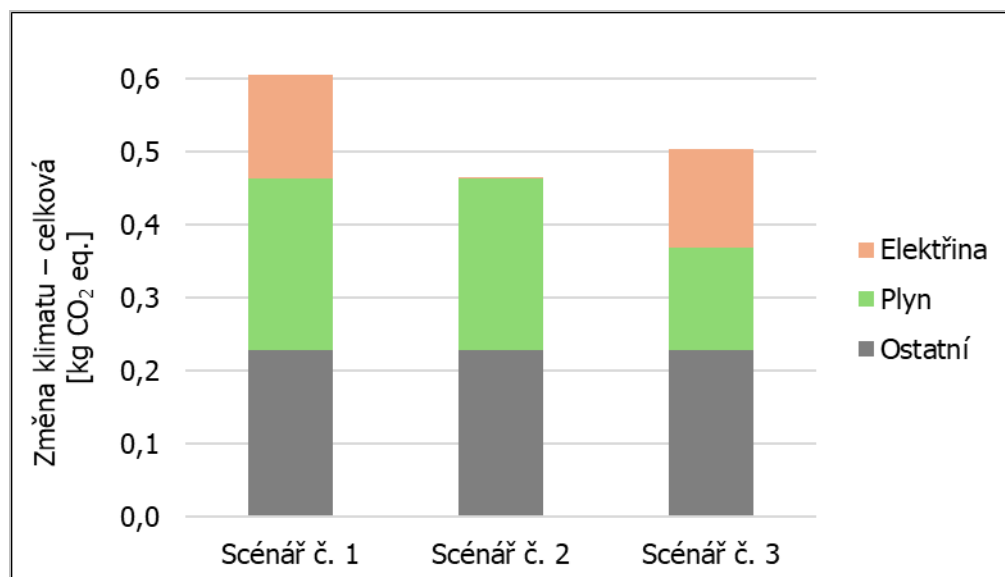
Pro analýzu byla využita metoda posuzování životního cyklu – *Life Cycle Assessment* (LCA) a to v softwaru LCA for Experts od společnosti Sphera, přičemž pro modelování byly využity procesy z databází téže společnosti. K vyhodnocení environmentálních dopadů byla použita metodika Environmental Footprint ve verzi 3.1, v souladu s touto metodikou byly provedeny normalizace a vážení výsledků. V této studii byl aplikován přístup *cradle-to-gate*, tzn. od kolébky po bránu. Životní cyklus výroby chleba tedy v tomto případě zahrnuje pouze fázi výroby surovin, jejich dopravu do pekařství a následnou výrobu chleba.

Výsledky

V rámci vyhodnocení dopadů stávajícího provozu pekárny a možných opatření vedoucích ke snížení environmentálních dopadů byly vyhodnocovány 3 scénáře.

Scénář č. 1 představuje aktuální provoz bez žádných přijatých opatření, scénář č. 2 představuje přechod na využívání nízkoemisních zdrojů elektrické energie a scénář č. 3 představuje investici do nové moderní pece, která slibuje nižší spotřebu energie. Pro porovnání dopadů jednotlivých scénářů byla zvolena kategorie dopadu Celková změna klimatu, jelikož právě v této kategorii byly pro scénář č. 1 po normalizaci nejvyšší dopady.

Porovnání scénářů ukázalo, že přechod na nízkoemisní zdroje elektrické energie může významně snížit environmentální dopady, konkrétně o 23 %. Investice do moderních pecí s nižší spotřebou plynu přináší rovněž snížení dopadů, ačkoli menší než předchozí scénář, kdy v tomto scénáři č. 3 došlo k 17% snížení (viz Obr. 1).



Obr. 1: Porovnání poklesu dopadů scénářů v rámci kategorie celková změna klimatu

Závěry a diskuse

Studie ukázala, že kategoriemi nejvýznamněji zasaženými produkcí chleba jsou změna klimatu, humánní toxicita nekarcinogenní, spotřeba fosilních surovin, acidifikace, tvorba prachových částic, mořská a terestrická eutrofizace a využívání krajiny. Environmentální dopady spojené se zemědělskou produkcí nezbytné pro výrobu chleba představují více než 60 % z celkových dopadů. Zemědělství má rovněž vysoký dopad na lidské zdraví, významnými faktory jsou také emise skleníkových plynů spojené s výrobou elektrické a termální energie.

V rámci porovnání výše zmiňovaných scénářů byl jako environmentálně přívětivější řešení vyhodnocen scénář č. 2, ovšem snížení environmentálních dopadů při využití scénáře č. 3 rovněž není zanedbatelné. S využíváním nízkoemisních zdrojů elektřiny (scénář č. 2) se pojí vyšší finanční náklady než s používáním základního energetického mixu. Pekařské provozy v poslední době operují na hranici rentability a zvýšené náklady na dodávky elektřiny představují další finanční zátěž, proto se investice do nových pečících zařízení jeví jako výhodnější (scénář č. 3).

Výsledky této studie podtrhují důležitost opatření zaváděných za účelem systematické ochrany životního prostředí, jako je např. Zelená dohoda pro Evropu, Pařížská dohoda nebo strategie „Farm to Fork“, která se zaměřuje přímo na zemědělskou produkci.

Literatura

1. DE BOER Imke J. M. (2003): Environmental impact assessment of conventional and organic milk production. *Livestock Production Science* 80, p. 69-77. ISSN 0301-6226.
2. Cucurachi S., Scherer L., Guinée J. Tukker A. (2019): Life Cycle Assessment of Food Systems. *One Earth*. 1, p. 292-297. ISSN: 2590-3330.
3. Jaiswal J., Aagja J. (2023): Influence of scarcity and environmental consciousness on food waste behaviour. *Journal of Consumer Behaviour*. ISSN 1472-0817.
4. Hrušková M., Skřivan P., Sluková M. (2017): Cereální chemie a technologie: Zpracování obilovin - mlýnská a těstářenská výroba. Praha, VŠCHT. ISBN 978-80-7592-000-3.

RECYKLÁCIA CHLADNIČIEK A POSÚDENIE JEJ ENVIRONMENTÁLNYCH VPLYVOV METÓDOU LCA

Bc. Jakub Popovič, RNDr. et Mgr. Miloš Polák, Ph.D.

Ústav udržitelnosti a produktové ekologie; e-mail: popovicj@vscht.cz

Klíčové slova: spátný odběr elektroodpadu; OEEZ; chladničky; LCA; náhrada primárních surovin

Úvod

Odpad z elektrických a elektronických zařízení (OEEZ) patří mezi nejrychleji rostoucí skupiny odpadů v EU, což souvisí s narůstajícím počtem malých spotřebičů v domácnostech. V EU preto funguje systém spátného odběru elektroodpadu na náklady výrobců, který zabezpečuje spracovanie a využitie alebo ekologické odstránenie starých zariadení [1]. Priemerný zber elektroodpadu v EÚ je 11 kg na obyvateľa, v ČR 12,7 kg, no v roku 2021 ČR nedosiahla cieľ 65 % spátného odběru, dosiahla len 57,5 % [2].

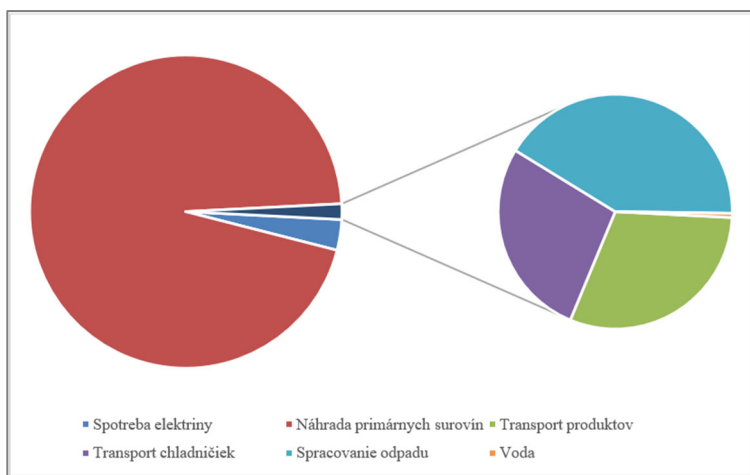
Recyklácia elektroodpadu je nevyhnutná pre získanie vzácnych surovín, ktoré sú často ťažko dostupné, a predstavuje ekonomicky aj ekologicky výhodnejšiu alternatívu k ťažbe [3]. Niektoré elektroodpady, ako chladničky obsahujúce freóny, ohrozujú ozónovú vrstvu a zvyšujú skleníkový efekt [4]. Na zmiernenie týchto dopadov je vhodné použiť metódu posudzovania životného cyklu (LCA). Cieľom štúdie je analyzovať environmentálne vplyvy recyklácie chladničiek v ČR na základe údajov od spoločnosti PRAKTIK system s.r.o.

Použité metódy

V rámci práce bola využitá metóda posudzovania životného cyklu (LCA), ktorej zásadným aspektom je komplexné zohľadnenie celého životného cyklu produktu, ktorý zahŕňa počiatočnú fázu získavania surovín, ich spracovanie, výrobu, užívanie a nakoniec odstránenie alebo recykláciu [5]. V tomto prípade bol aplikovaný atribučný prístup k LCA, pretože umožňuje prísúdiť environmentálne vplyvy už zavedeného produktu alebo procesu. Výskum v oblasti LCA v riadení OEEZ za posledné roky výrazne narastá. Tento nárast súvisí s potrebou komplexného hodnotenia environmentálnych aspektov v správe OEEZ [6]. Model produktového systému bol vytvorený v softvéri Sphera LCA for Experts. Pre vyhodnotenie environmentálnych vplyvov bola zvolená metodika Environmental Footprint 3.1.

Výsledky

Jedným z výstupov práce je porovnanie vplyvov jednotlivých skupín procesov, ktoré boli nami definované. Pre možnosť porovnania environmentálnych vplyvov boli výsledky normalizované a vážené. Z týchto výsledkov bol vytvorený graf (viď Obr. 1).



Obr. 1: Grafické znázornenie podielu jednotlivých skupín procesov na celkovom vplyve recyklácie chladničiek

Tabuľka 1 ukazuje zostupne zoradené kategórie vplyvu podľa toho, ako veľmi relatívne sú zasiahnuté celkovým procesom. Kategórie vplyvu s podielom väčším ako 5 % boli označené za hlavné kategórie vplyvu, ktorým sa práca venovala bližšie.

Tabuľka 1: Kategórie vplyvu a ich podiel zasiahnutia v relatívnom meradle

Kategória vplyvu	Podiel [%]	Kategória vplyvu	Podiel [%]
Využívanie zdrojov, nerasty a kovy	29,14	Ekotoxická sladkých vôd	2,34
Klimatická zmena	28,65	Ionizujúce žiarenie, ľudské zdravie	2,32
Fotochemická tvorba ozónu	9,22	Eutrofizácia pozemných vôd	1,92
Využívanie zdrojov, fosílna	5,49	Eutrofizácia slaných vôd	1,31
Toxicita pre človeka, nerakovinotvorná	5,15	Toxicita pre človeka, rakovinotvorná	0,63
Eutrofizácia sladkých vôd	4,90	Využívanie pôdy	0,58
Acidifikácia	4,48	Poškodzovanie ozónu	0,20
Použitie vody	3,65	Tuhé častice	0,02

Záver a diskusia

Táto štúdia hodnotí environmentálne vplyvy recyklácie 1000 kg chladničiek metódou LCA, pričom čerpá z údajov od PRAKTIK system s.r.o., najväčšieho spracovateľa elektroodpadu v ČR. Ide o prvú analýzu tohto druhu v krajine, ktorá identifikovala hlavné kategórie vplyvov: využívanie zdrojov (nerasty, kovy, fosílna palivá), klimatická zmena, fotochemická tvorba ozónu a toxicita pre človeka, nerakovinotvorná.

Recykláciou 1000 kg chladničiek sa predíde spotrebe $3,84 \cdot 10^{-3}$ kg Sb eq. nerastov a kovov, ušetrí sa 1282,77 kg CO₂ eq. emisií a 28 425,22 MJ energie z fosílnych zdrojov. Najväčší prínos má nahradenie primárnych surovín druhotnými, čo potvrdzuje potrebu maximalizovať recykláciu a minimalizovať ťažbu nových materiálov. V rámci analýzy nebolo hodnotené odstránenie freónov z dôvodu nedostatku dostupných informácií o ich spracovaní. Ak by bolo spracovanie freónov zahrnuté do analýzy, očakávali by sme zvýšenie pozitívneho vplyvu recyklácie chladničiek v jednotlivých kategóriách vplyvu.

Výsledky štúdie sú využiteľné pri tvorbe politik odpadového hospodárstva a ochrany životného prostredia a môžu slúžiť ako základ pre ďalšie LCA štúdie v oblasti recyklácie elektroodpadu.

Literatúra

1. ČESKO 2020. Zákon č. 542/2020 Sb., o výrobcích s ukončenou životnosťou. In: Zákony pro lidi [online]. 1. decembra 2020. [cit. 2024-11-22]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2020-542>.
2. EUROSTAT 2023. Waste Statistics—Electrical and Electronic Equipment. In: ec.europa [online]. [cit. 2024-11-22]. Dostupné z: https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Waste_statistics_-_electrical_and_electronic_equipment#Electrical_and_electronic_equipment_28EEE.29_put_on_the_market_and_WEEE_collected_by_country.
3. Liu K., Tan Q. Yu J., Wang M. (2023): In: Circular Economy. [online]. 2023, 2, 100028. [2024-11-22]. 2773-1677. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cec.2023.100028>.
4. Dong Y. B., Coleman M., Miller S. A. (2021): In: Annual Review of Environment and Resources, Vol 46, 2021 [online]. 2021, 46, p. 59-83. [2024-11-22]. 1543-5938. Dostupné z: 10.1146/annurev-environ-012220-034103.
5. Kočí V. (2013): Environmentální dopady: Posuzování životního cyklu. Praha: VŠCHT v Praze. ISBN 978-80-7080-858-0.
6. Ismail H., Hanafiah M. M. (2019): In: Journal of Cleaner Production. [online]. 2019, 232, p. 79-93. [2024-11-22]. 0959-6526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.329>.

METODIKA REPORTINGU UDRŽITELNOSTI MUNICIPALIT

Bc. Klára Mrkvičková, Ing. et Ing. Tatiana Trecáková, Ph.D., Edita Dvořáková, MSc.

Ústav udržitelnosti a produktové ekologie; e-mail: mrkvicka@vscht.cz

Klíčová slova: udržitelnost; obec; metodika; report; ESG

Úvod

Obce mají zásadní vliv na životní prostředí. Metodika reportingu udržitelnosti je příležitostí pro obce, jak reportovat své aktivity a řízení v oblasti udržitelnosti. I přesto, že jsou na trhu metodiky pro ESG reporting firem, neexistuje ekvivalentní metodika pro obce, která by zohledňovala relevantní aspekty týkající se environmentální oblasti, sociální oblasti a oblasti řízení v obcích. Obce mohou díky reportingu udržitelnosti zvýšit svou transparentnost a na základě provedené analýzy zavádět opatření, která povedou k efektivní implementaci udržitelného hospodářství.

Použité metody

V rámci rešerše jsem analyzovala dokumenty, které pojednávají o tématu ESG a problematice udržitelnosti. Jednalo se o dokument Global Protocol for Community-Scale Greenhouse Gas Inventories (GPC) [1] dále také standard Voluntary reporting standard for Small and Medium-sized Enterprises (VSME ESRS) [2], metodiku ESG pro obce [3] a Akční plán udržitelného rozvoje města Benešov 2019-2023 [4]. Na základě rešerše jsem ze zmíněných dokumentů vybrala oblasti, které jsou relevantní pro ESG reporting obcí. Vybrané oblasti splňují podmínku měřitelnosti, případně jsou zjištělné na základě sběru dat či dotazníkového šetření. Relevantnost vybraných oblastí jsem prodiskutovala s experty a následně provedla výzkum.

Výsledky

Vytvořená metodika je rozdělena do pěti oblastí, a to na úvodní informace, dokumenty (strategie, strategické dokumenty spjaté s ESG, přijatá opatření) a iniciativy, environmentální oblast, sociální oblast a oblast řízení obce. Environmentální část se dělí na osm podoblastí (viz Tab. 1), sociální na šest podoblastí (viz Tab. 2) a řízení na pět podoblastí (viz Tab. 3).

Tabulka 1: Výčet řešených podoblastí a popis sledovaných indikátorů v environmentální oblasti

Řešená podoblast	Komentář
Uhlíková stopa	Výpočet uhlíkové stopy obce
Hospodaření s energiemi	Energie – množství (MWh/rok), druh (elektřina, plyn a další), typ (ze sítě/vlastní), druh a počet zavedených opatření pro snížení spotřeby energií za rok
Hospodaření s vodou	Voda – odebírané množství (m ³ /rok), druh a počet zavedených opatření pro snížení spotřeby vody za rok, výskyt ČOV, připojení domů na kanalizaci (%), domy s alternativním způsobem čištění OV (%)
Odpadové hospodářství, využití zdrojů, cirkulární ekonomika	Odpady – vyprodukovaný odpad (t/rok), druh a množství separovaných komodit (t/rok), druh a počet zařízení pro nakládání s odpadem Využití zdrojů – spotřeba pohonných hmot u vozů ve vlastnictví obce a vozů ve vlastnictví obyvatel (l/rok) Cirkulární ekonomika – využití druhotných surovin ve firmách (%), počet a typ uskutečněných swapů za rok
Znečišťování vzduchu, vody a půdy	Počet průmyslových a těžebních zařízení, druh činnosti zařízení, množství vypouštěných látek (kg/rok), předpokládaný termín ukončení činnosti zařízení, počet automobilů se spalovacími motory, počet elektromobilů jejichž vlastníkem je obec a obyvatelé, využití pesticidů a hnojiv na pozemcích ve vlastnictví obce (kg/rok)
Využití půdy	Rozměr pozemků – zemědělské, lesnické, parky, lesoparky, zastavěné území, průmyslové a těžebně využívané území, ostatní (ha)
Zemědělství	Počet chovaných hospodářských zvířat, počet zemědělských podniků v ekologickém režimu
Biodiverzita	Umístění v chráněném území, druh opatření pro zvýšení biodiverzity

Tabulka 2: Výčet řešených podoblastí a popis sledovaných indikátorů v sociální oblasti

Řešená podoblast	Komentář
Obyvatelé – základní údaje	Celkový počet obyvatel, průměrný věk, vzdělanost, podíl nezaměstnanosti, druh a počet pořádaných událostí s cílem přivést nové obyvatele (počet/rok), podíl zasíťovaných pozemků z počtu nabízených pozemků (%/rok), nabídka prodeje pozemků obce stálým obyvatelům za zvýhodněnou cenu (průměrná cena pozemku/rok), nabídka pronájmu obecních bytů za zvýhodněnou cenu (průměrný nájem/byt/rok), příspěvky na rekonstrukci starších budov (průměrná částka/dům/rok), příspěvek rodinám s dětmi (částka/dítě/rok), zvýhodněné jízdné pro studenty, VZP a seniory (částka/osoba/rok), počet kulturních, sportovních a společenských událostí (počet/rok)
Obyvatelé – zdraví	Počet a druh zdravotnických zařízení a sociálních služeb, druh prováděné osvěty a zapojení do osvětových programů, průměrný věk dožití
Bezpečnost	Provedené úpravy infrastruktury s cílem zvýšit bezpečnost (druh/rok), výsledky dotazníkového šetření na úrovni obyvatel (zastoupení hlasů v %), četnost překročení maximální rychlosti (počet/rok), počet kamer v obci, účast na projektech pro zvýšení bezpečnosti, poskytnutí sociálního poradenství, podpora programů na prevenci závislostí, osvětové kampaně o kybernetické kriminalitě
Wellbeing	Výsledky dotazníkového šetření na úrovni obyvatel (zastoupení hlasů v %)
Zaměstnanci obce	Průměrné platové ohodnocení na vedoucích pozicích (částka/měsíc), druh a počet školení v oblasti udržitelnosti, způsob aplikace inkluzivních politik
Dotčené komunity	Způsob ovlivnění okolních obcí

Tabulka 3: Výčet řešených podoblastí a popis sledovaných indikátorů v oblasti řízení

Řešená podoblast	Komentář
Děni v obci	Participace obyvatel na rozhodnutích obce (druh a počet/rok), rozpočet obce, využití dotace, investice do opatření spojených s udržitelností, výčet dluhů obce
Transparentnost chodu obce	Zpráva o chodu obce, způsob předcházení korupci a úplatkářství, pokuty za korupci a úplatkářství (počet a částka/rok), způsob komunikace finančního managementu v obci
Komunikace informací obyvatelům	Způsob předávání informací veřejnosti (internetové platformy, aplikace, tiskopisy a další)
Veřejné zadávání	Způsob informování o veřejných zakázkách
Podpora místních podniků	Způsob podpory lokální produkce (příspěvky na činnost, trhy a další)

Závěry a diskuse

Metodika identifikuje hlavní oblasti, které by měla obec sledovat a následně vykazovat v reportu udržitelnosti. K ověření aplikačního potenciálu navržené metodiky je v rámci diplomové práce plánovaná případová studie obce Žernov, která leží v Královéhradeckém kraji. Výsledkem případové studie bude report udržitelnosti obce Žernov. Pro účely vypracování reportu budou použity metody sběru dat, dotazníkové šetření a metodika pro výpočet uhlíkové stopy. Report udržitelnosti je příležitostí pro obce, jelikož mohou zanalyzovat svůj aktuální stav v oblasti environmentální, sociální a oblasti řízení a díky tomu identifikovat místa vhodná pro zavedení nových, odpovídajících opatření.

Literatura

1. Global Protocol For Community-Scale Greenhouse Gas Inventories; World Resources Institute, 2014.
2. Voluntary Reporting Standard For Small And Medium-Sized Enterprises; European Financial Reporting Advisory Group (EFRAG), 2024.
3. Udržitelná obec, ESG. Chytraresenikhk.cz. <https://www.chytraresenikhk.cz/esg> (accessed Nov 21, 2024).
4. Akční Plán Udržitelného Rozvoje Města Benešov 2019-2023; Městský úřad Benešov, 2019.

SUSTAINABILITY ANALYSIS OF ECOVILLAGES

Bc. Berenika Vojtěchová, Ing. Eliška Purkarová, Ph.D.

Department of Sustainability and Product Ecology; e-mail: vojtechb@vscht.cz

Key words: ecovillage; sustainability; LCA; self-sufficiency; impact analysis; socio-ecological systems

Introduction

Ecovillage is on its basis a human-scale settlement for tens or hundreds of inhabitants who follow similar goals and beliefs which are consistent with the harmless integration of human beings and their activities into the natural environment. Their objective is to negatively affect surrounding ecosystem as little as possible whilst to support healthy human development on physical, emotional, mental and spiritual level. However, many ecovillages aspire to be self-sufficient to a certain degree, their aim is not to isolate and segregate themselves from the rest of the world. On the contrary, ecovillages attract diverse visitors, volunteers, and engage people in various social events related to education in the field of sustainability. Even though every ecovillage is different, depending on its location and residents, these aspects tend to determine them [1].

Ecovillages tend to rely on self-sufficient, community-based practices such as regenerative farming, permaculture, renewable energy and co-housing. By following those principles, ecovillages might reduce their environmental footprint significantly. On the other hand, organic farming or using renewable sources of electricity may not guarantee fulfilling ecovillage's demand [2].

Nowadays, there can be found approximately 10 thousand ecovillages worldwide which are officially registered in the Global Ecovillage Network (GEN) and many more remaining unrecognized. Living in ecovillages and such communities seem to be more sustainable and resilient in a long run in comparison to consequences of an average US resident behaviour [3]. This study tries to explore the topic of ecovillages in the European context.

Used methods

Main method used in this study is a Life Cycle Assessment (LCA) which is a systematic analysis of the potential environmental impacts of products or services during their entire life cycles [4]. In this case, LCA was used for a quantitative evaluation of environmental impacts in the areas of energy consumption, individual transport, food consumption and waste generation and treatment of an average European. An average European has been modelled in the LCA for Experts (Sphera) software where the input data has been sourced from the Eurostat statistics and additional studies [5, 6]. Such model has been then compared with the environmental impacts of US citizens. Data defining US ecovillagers' and an average US resident's carbon footprint were sourced from a study published in 2019 [3].

In a follow-up study, data from the same scope will be collected via online survey from four European ecovillages located in Finland, the Netherlands, France and the Czech Republic, from which all are registered in the Global Ecovillage Network (GEN), and then compared to an average European behaviour. Moreover, study will be enriched with qualitative sociological analysis focused on human well-being as well.

Results

Surprisingly, as can be seen in Fig. 1, the sum of the environmental impacts of an average EU resident (here in the climate change impact category) are similar to the ones of a low-impact US ecovillage resident. However, the proportion of different areas of interest is not the same. In case of the US ecovillages, individual transport has a major impact on their carbon footprint whereas in the European context it is the household energy consumption. This comparison leads to a question whether and how the results would change if the research was applied to the EU countries and their ecovillages.

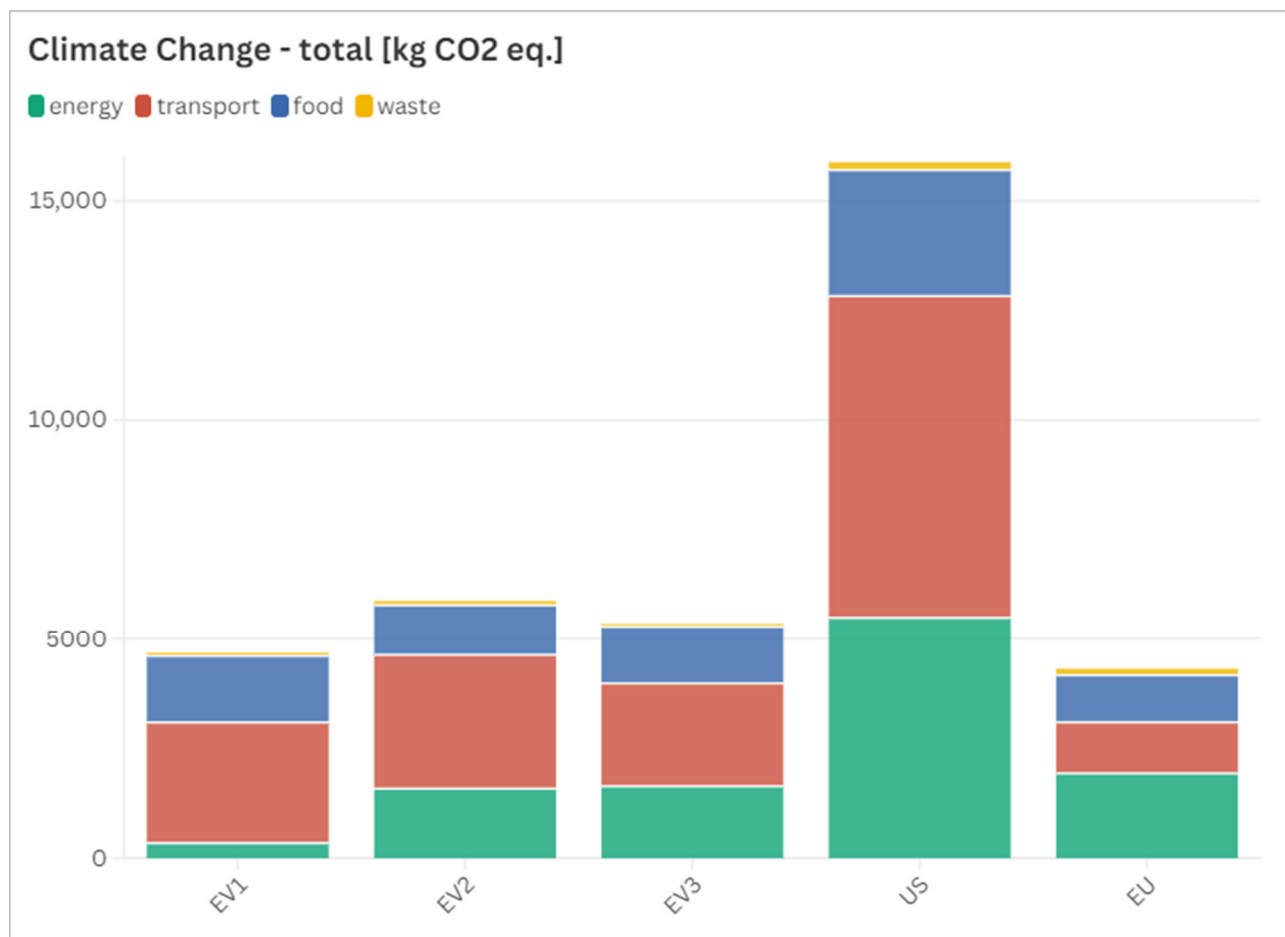


Fig. 1: LCA results, GWP total category: comparison of the impacts of three US ecovillages (EV1-EV3), an average US resident and an average EU resident per year

Conclusion

Even though US ecovillages significantly lower their carbon footprint in contrast with a modelled average US resident, it does not have to mean that it would work the same in the European context. Since an average European produces similar amount of CO₂ eq. per capita per year as a US ecovillager, reduction of the environmental impacts in the case of European ecovillages does not have to be so obvious. On the other hand, living in an ecovillage might bring social benefits as well – therefore the overall sustainability of ecovillages can still exceed sustainability of urbanized areas. By the end of the subsequent study, following questions will be answered: Does a European ecovillager has lower environmental impacts than an average European? What are the main benefits and challenges of this alternative lifestyle? In which areas can ecovillages inspire urbanized regions? And is it possible to scale-up ecovillages' approaches?

References

1. Van Schyndel Kasper D. (2008): Redefining Community in the Ecovillage. Human Ecology Review.
2. Rohana S., Mohammad I., Csabai D., Mohammad N. M. N. (2021): Ecovillages, environment and sustainability practice. Environment-Behaviour Proceedings Journal.
3. Sherry J. (2019): The impact of community sustainability: A life cycle assessment of three ecovillages. Journal of Cleaner Production.
4. Curran M. A. (2013): Life Cycle Assessment: a review of the methodology and its application to sustainability. Current Opinion in Chemical Engineering.
5. Sandström V., Valin H., Krisztin T., Havlík P., Herrero M., Kastner T. (2018): The role of trade in the greenhouse gas footprints of EU diets. Global food security.
6. Graver B., Zhang K., Rutherford D. (2019): CO₂ emissions from commercial aviation, 2018. The International Council of Clean Transportation.

ENVIRONMENTÁLNÍ DOPADY ZAŘÍZENÍ NA ENERGETICKÉ VYUŽITÍ ODPADŮ

Ing. et Bc. Jana Hladová, prof. Ing. Kočí Vladimír Ph.D., MBA

Ústav udržitelnosti a produktové ekologie; e-mail: hladovaj@vscht.cz

Klíčová slova: komunální odpady; legislativa; proces spalování; vstupy; výstupy; LCA; vliv na životní prostředí

Úvod

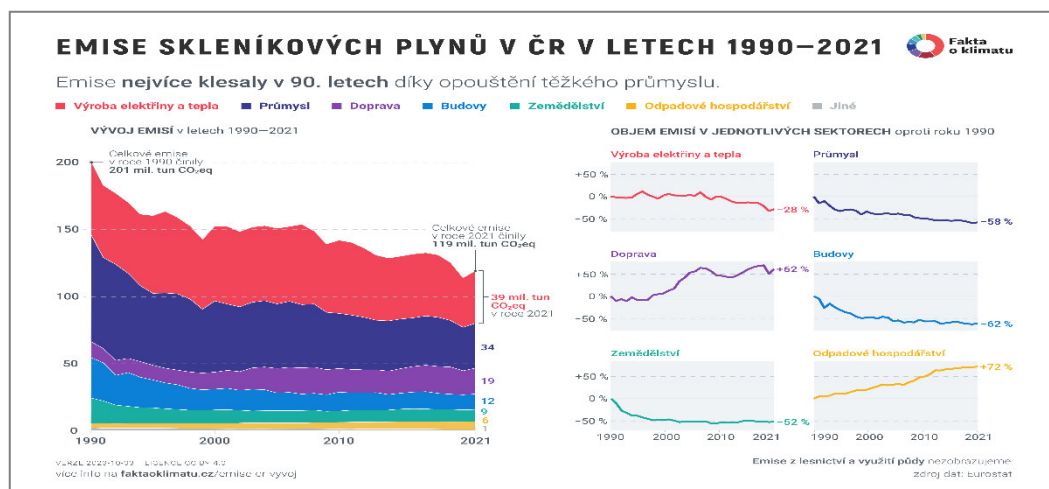
Historie nakládání s komunálními odpady v ČR je z velké části spojená s koncovým uložením na skládky. Energeticky se v ČR odpady využívají poměrně dlouho, ale s ohledem na množství roční produkce nejen komunálních odpadů na území ČR je energetické využití stále minoritním způsobem koncového zařízení. I přes stále narůstající produkci odpadů se v ČR nachází v současnosti pouze 4 zařízení, která můžeme označit jako zařízení, která využívají spalování odpadů k výrobě tepla nebo elektřiny. Jedná se o ZEVO Chotikov, SAKO Brno, Termizo Liberec a ZEVO Praha-Malešice. Jen pro představu jejich celková kapacita zpracovaného SKO je cca 750 tis. tun odpadů za rok. Produkce pouze směsného komunálního odpadu (SKO) je v ČR ročně kolem 3,5 mil. tun. 2,5 mil. tun tedy stále každý rok skončí zahrabáním pod zem na skládkách komunálních odpadů. S ohledem na českou legislativu, kde je energetické využití nad skládkováním, a která tento způsob v hierarchii nakládání s odpady stále považuje za nejméně vhodný a pro životní prostředí za nejvíce nebezpečný, je tento fakt zářející. Bohužel vznik nových zařízení je problematický z mnoha důvodů. Jedním z nich je domnělá škodlivost způsobená emisemi z těchto zařízení, hlavně v podobě dioxinů a množstvím nebezpečného odpadu v podobě popílků. I přes mnoho vědecky doložených závěrů, že se skutečně jedná o nepodložené, možná záměrné, dezinformace, konotace, které tato zařízení stále ve společnosti vyvolávají, jsou vesměs negativní, proto je zde potřeba maximálně objektivně energetické využití s ukládáním na skládky konfrontovat.

Použité metody

Při verifikaci budou využívány veřejné informační portály, vědecká literatura a periodika. Samotná analýza dopadů bude provedena pomocí specializovaných SW (OpenLCA, Sphera) a normy ISO.

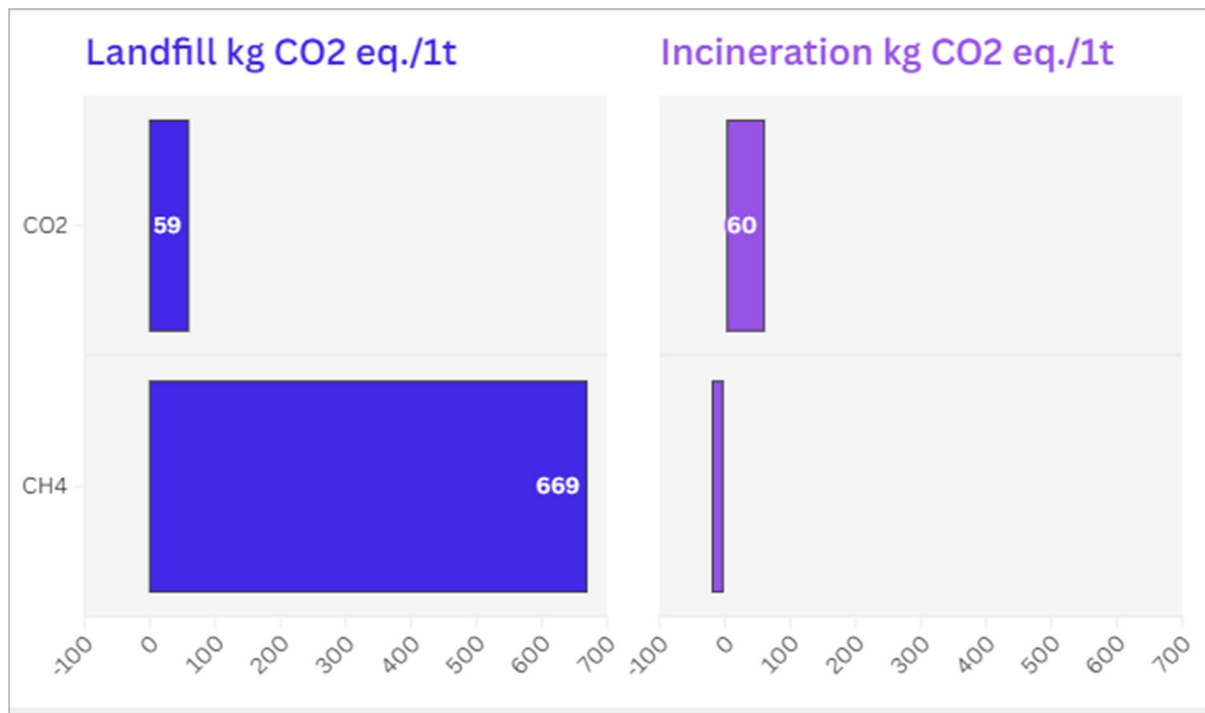
Výsledky

Emise skleníkových plynů z odpadového hospodářství mají vzrůstající tendenci oproti ostatním segmentům, kde se je daří snižovat, viz obr. 1. Velkou „zásluhu“ na tom má právě skládkování, které je emitentem nejen emisí CO₂, ale i významného množství mnohem efektivnějšího skleníkového plynu v podobě methanu.



Obr. 1: Vývoj produkce skleníkových plynů v jednotlivých odvětvích [1]

Při modelaci příkladu za použití současného SW LCA for Experts (Sphera) a modelace obou procesů vychází skládkování i při využití skládkového plynu výrazně hůře v případě produkce dvou nejvýznamnějších skleníkových plynů CO₂ a CH₄. Zatímco množství CO₂ je u obou procesů téměř srovnatelné, produkce metanu je u skládkování výrazně vyšší (viz Obr. 2).



Obr. 2: Uhlíková stopa (CO₂ + CH₄) skládkování X energetické využití [2]

Závěry a diskuse

Je evidentní, že tak jako se daří bojovat s emisemi z průmyslu, elektrárenství a teplárenství nebo zemědělství, tak se to nedaří u emisí z dopravy, a právě odpadového hospodářství. Bohužel trend v produkci odpadů je spíše vzrůstající. Za zásadní, z pohledu produkce skleníkových plynů lze považovat fakt, že zatímco při energetickém využití odpadů i přes výstupy v podobě emisí (velmi nízkých) a odpadních produktů (popílky, struska) se tohoto materiálu zbavíme jednou provždy, a ještě z něj využijeme termickou energii, na rozdíl od skládek, kde je nespornou ekologickou zátěží s málo odhadnutelnými důsledky pro životní prostředí v daleké budoucnosti.

Literatura

1. Fakta o klimatu [on-line], 2024, © 2024 Otevřená data o klimatu, z. ú., dostupné z: <https://faktaoklimatu.cz/infografiky/emise-cr-vyvoj>.
2. Sphera: software LCA for Experts. 2024, Sphera solutions, www.sphera.com.

PLYN Z PYROLÝZY PLASTŮ

Bc. Petr Fröhlich, RNDr. Miloš Polák, Ph.D.

Ústav udržitelnosti a produktové ekologie; e-mail: frohlicp@vscht.cz:

Klíčová slova: pyrolýza; pyrolýzní plyn; pyrolýzní olej; pyrolýzní koks; separační procesy a čištění plynu

Úvod

Během pyrolýzy se plastové materiály zahřívají na vysoké teploty bez přístupu vzduchu nejčastěji od 450 °C do 600 °C, což způsobí jejich rozklad na menší molekuly. Tyto molekuly se po ochlazení na pokojovou teplotu rozdělí na takzvaný pyrolýzní plyn a část zkondenzuje na pyrolýzní olej, který je dále zpracován, zbytkem z pyrolýzy je pyrolýzní koks.

Práce bude zaměřena na zefektivnění využití pyrolýzních produktů v rámci konkrétní technologie pyrolýzy odpadních plastů v ČR. Se zaměřením na plynnou složku, jako alternativního paliva pro výrobu tepla a elektrické energie [1].

Použité metody

Kvalita pyrolýzního plynu je závislá především na chemickém složení vstupní suroviny a izolaci procesu pyrolýzy, případné nedostatky nám značně ovlivní složení pyrolýzního plynu.

Proces čištění se dle analýzy dělí na dva základní procesy. První fáze je filtrace od pevných úletových částic a druhá je závislá na analýze složení plynu a jeho následnému využití v kogenerační jednotce, obvykle se jedná o separaci polutantů pro zvýšení výhřevnosti [1].

Hlavní předností pyrolýzního plynu je jeho složení ze základních stavebních kamenů organické chemie a tím i velká pestrost jeho využití. Nejprve je, ale potřeba plyn vyčistit pomocí filtrace, filtrací je mnoho druhů a variant, z nichž pro nás je nejlepší použití keramického, nebo uhlíkového filtru jakožto nejúčinnějšího filtru pro další zpracování, a to z důvodu potřeby vysoké čistoty od prachových částic [2]. Proces následné separace od polutantů (neorganických složek) – pro jednoduchost a velký obsah se zaměříme na CO₂, zde lze využít proces stripování, kdy obsah CO₂ vystripujeme (nasorbujeme) do vhodné kapaliny a následně jej desorbujeme, jako plyn k následnému případnému využití, toto funguje při obsahu cca 10 % CO₂ v plynu. Vzhledem k objemu plynu a množství CO₂ je vhodnější použít membránový proces, který dokáže snížit obsah CO₂ na minimum a to, až na desetiny procent. Takto vyčištěný plyn má v našem případě, až dvounásobnou výhřevnost než neupravený pyrolýzní plyn [3].

Výsledky

Tabulka 1 představuje reálné změřené hodnoty pyrolýzního plynu z jednotky pomocí plynové chromatografie. Tabulka 2 představuje vypočítané složení plynu za využití membrány s účinností 98 %. Tabulka 3 ukazuje porovnání výhřevností pyrolýzního plynu před a po použití membrány.

Tabulka 1: Výsledky vzorku nečištěného plynu z pyrolýzy č. 30685 GMX1

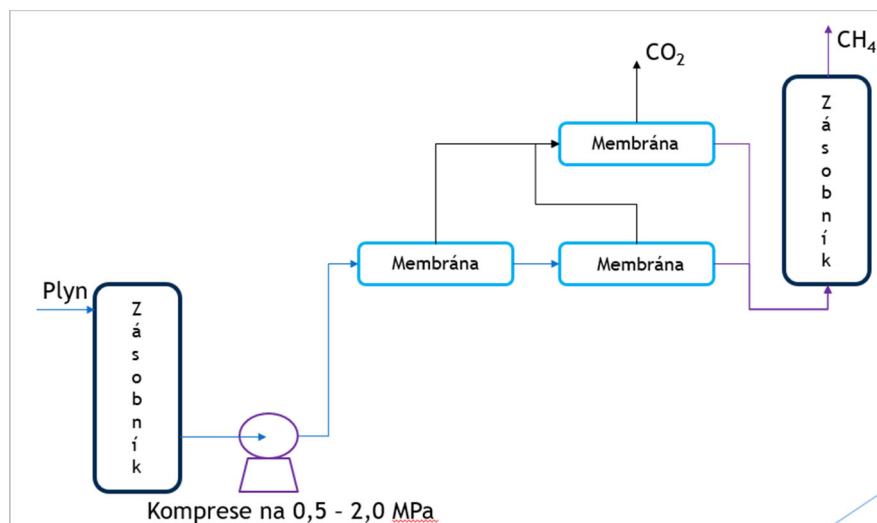
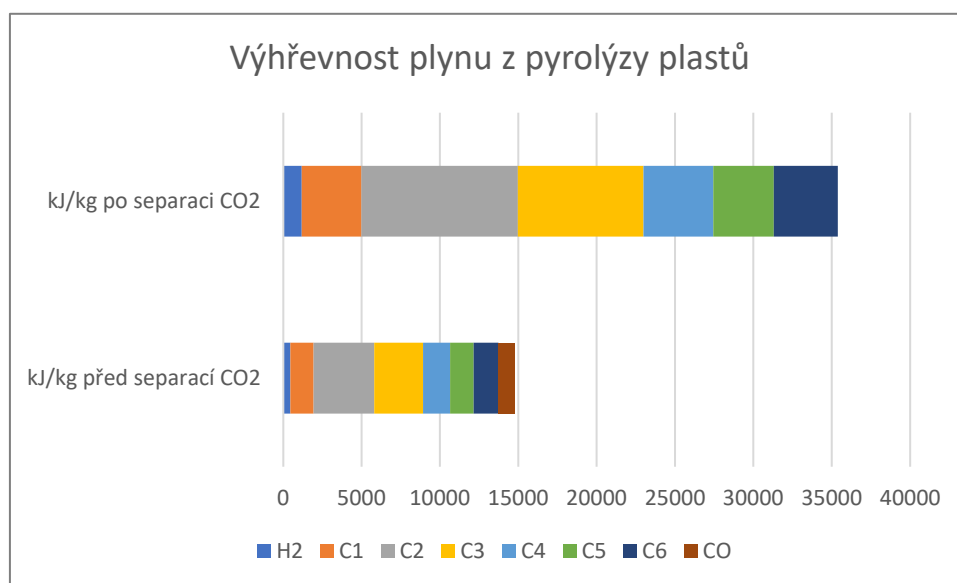
Přepočty	H ₂	C1	C2	C3	C4	C5	C6	CO	CO ₂	O ₂	N ₂	%
% obj.	6,65	6,42	9,83	5,55	2,32	1,58	1,40	12,50	38,60	2,55	12,60	100,00
% hm.	0,38	2,96	8,1	6,71	3,78	3,27	3,46	10,06	48,79	2,34	10,14	100,00

Tabulka 2: Předpoklad složení vyčištěného vzorku plynu z pyrolýzy č. 30685 GMX1

Přepočty	H ₂	C1	C2	C3	C4	C5	C6	N ₂	%
% obj.	14,35	13,85	21,21	11,98	5,00	3,41	3,02	27,19	100,00
% hm.	0,99	7,62	20,88	17,29	9,74	8,44	8,93	26,12	100,00

Tabulka 3: Výsledky porovnání celkové výhřevnosti

Výhřevnost	H ₂	C1	C2	C3	C4	C5	C6	CO	CO ₂	O ₂	N ₂	Celkem
kJ/kg před	460	1479	3873	3110	1730	1498	1585	1026	-	-	-	14762
kJ/kg po	1186	3811	9979	8013	4457	3859	4084	-	-	-	-	35390

**Obr. 1: Čištění pyrolýzního plynu od polutantů [2]****Obr. 2: Porovnání výhřevností [3]**

Závěry a diskuse

Závěrem lze konstatovat, že separací polutantů pomocí membrány získáme směs uhlovodíků s podstatně větším využitím a perspektivou, kde výhřevnost se zvýší více než dvojnásobně oproti stavu bez membrány, a to z 15MJ/kg na 35MJ/kg.

Literatura

1. Vyvíjená technologie pyrolýzy [on-line], 2024 <https://www.e3evolution.cz/>.
2. Separace CO₂ z bioplynu membránami, Poster z konference Provoz a výstavba bioplynových stanic; Hádková, K. Třeboň 2013; [on-line], 2024 <https://www.membrain.cz/files/aplikace/separace-co2-z-bioplynu-membranami.pdf>.
3. Tabulky výhřevností [on-line], 2024 <https://uen.vscht.cz/files/uzel/10468/0001~S81LLUpPLclMzj68UqEkMak0J7sSAA.pdf?redirected>.

LCA TERCIÁRNÍHO SRÁŽENÍ FOSFORU PRO DOSAŽENÍ NÍZKÝCH KONCENTRACÍ NA ODTOKU

Bc. Jan Košek, Ing. Martin Srb, Ph.D.

Ústav udržitelnosti a oběhové hospodářství; e-mail: koseka@vscht.cz

Klíčová slova: LCA; terciální čištění, čistírna odpadních vod; fosfor; environmentální dopady; síran železitý

Úvod

Fosfor je klíčovým prvkem pro biologické procesy, avšak jeho nadměrná koncentrace v povrchových vodách způsobuje eutrofizaci, která vede ke zhoršení kvality vodních ekosystémů. Podle dat z Mezinárodní komise pro ochranu Labe a Výzkumného ústavu vodohospodářského T. G. Masaryka pochází většina zatížení fosforem z bodových zdrojů, zejména z čistíren odpadních vod (ČOV) a odlehčení na jednotné stokové síti. Evropská směrnice 91/271/EHS aktuálně vyžaduje, aby ČOV s kapacitou nad 100 000 ekvivalentních obyvatel (EO) v citlivých oblastech dosahovaly limitu koncentrace fosforu v odtoku ≤ 1 mg/l. Aktuálně schválená novela této směrnice však počítá se snížením tohoto limitu na $\leq 0,5$ mg/l s tím, že v řadě povodí bude pro dosažení dobrého stavu vod dosahovat ještě nižších koncentrací P v úrovni cca 0,1 – 0,3 mg/l [1].

Odstranění fosforu na tak nízké koncentrace již vyžaduje terciální technologie a výrazné zvýšení dávkování koagulantů. Tyto technologie však přinášejí environmentální náklady, zejména zvýšenou spotřebu energie a chemikálií [2].

S ohledem na environmentální náklady spojené s technologiemi pro odstranění fosforu je klíčovou výzkumnou otázkou:

„Je z environmentálního hlediska odůvodněné zvyšovat dávkování chemikálií v čistírnách odpadních vod pro dosažení extrémně nízkých koncentrací fosforu na odtoku, například na úroveň 0,1 mg/l?“

Tato otázka se zaměřuje na vyvážení zamýšlených přínosů snižování fosforu z hlediska snížení eutrofizace s vedlejšími environmentálními náklady, jako jsou emise, spotřeba zdrojů, produkce skleníkových plynů a dalších. Pokud výsledky ukážou kladnou bilanci, druhotná otázka by mohla zkoumat, „do jaké míry je možné udržitelně snižovat koncentraci fosforu při použití daných technologií?“ Práce by tak měla zhodnotit environmentální kompromisy mezi mírou eutrofizace a spotřebou zdrojů na její snížení v kontextu ČOV. Tento přístup umožní správné plnění legislativních požadavků na kvalitu vody, ale zároveň může pomoci ke správnému přístupu politických rozhodnutí a skutečných provozních nákladů.

Použité metody

Pro kvantifikaci těchto dopadů a identifikaci klíčových oblastí pro optimalizaci lze využít metodu analýzy životního cyklu (LCA) [3]. Analýza životního cyklu (Life Cycle Assessment, LCA) je metoda určená k hodnocení environmentálních dopadů produktu, procesu nebo technologie napříč všemi fázemi jeho životního cyklu. Tento přístup zahrnuje fáze těžby surovin až po "konec životnosti" (End of Life). Díky zahrnutí všech těchto fází umožňuje LCA objektivně srovnat různé technologie a výrobní postupy, čímž se identifikují metody s nejnižšími možnými environmentálními dopady [3, 4].

V kontextu odstraňování fosforu v čistírnách odpadních vod umožňuje LCA srovnat nejen environmentální přínosy dosažení nižších koncentrací fosforu v odtoku, ale i náklady životního prostředí spojené s provozem technologií potřebných k jejich dosažení. Díky tomu LCA poskytuje širší perspektivu, která přesahuje problematiku eutrofizace a hodnotí i ekologické dopady samotných technologií. Přínos LCA tedy spočívá v možnosti porovnání několika scénářů v rámci terciálního čištění a zjistit tak výhody a nevýhody jednotlivých scénářů [3, 5].

Výsledky

V programu OpenLca byla namodelována výroba síranu železitého v porovnání s emisemi fosforu pro dávkování 0,1g/l $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ a emisím 0,1 mg/l P.

Tabulka 1: Suma normalizovaných hodnot LCA výroby síranu železitého a emisí fosforu

Výroba síranu	2,12E ⁻⁰⁷
Emise fosforu	6,22E ⁻⁰⁷

Závěry a diskuse

Tento výzkum může přinést zásadní přínosy jak pro praxi, tak pro tvorbu legislativy v oblasti vodohospodářství:

Optimalizace legislativních požadavků: Výsledky LCA mohou sloužit jako podklad pro přehodnocení nebo upřesnění stávajících a plánovaných limitů fosforu v odtoku. V ČR bude od 1. 1. 2025 30 měsíců probíhat implementace UWWTD do národní legislativy, takže informace v tomto smyslu budou zásadní. Pokud se prokáže, že dosažení extrémně nízkých koncentrací fosforu přináší vyšší environmentální náklady než přínosy, může být doporučeno držet limity koncentrace na udržitelnější úrovni.

Efektivnější řízení terciálního čištění ČOV: Identifikací kroků životního cyklu s největšími dopady mohou ČOV optimalizovat své postupy tak, aby dosáhly nejlepších možných výsledků s nižšími environmentálními náklady. Tento výzkum by mohl pomoci navrhnout konkrétní opatření, například snížení dávkování síranu hlinitého nebo zlepšení energetické účinnosti nádrží.

Inovace v technologiích pro odstranění fosforu: Výsledky práce mohou sloužit jako motivace a podklad pro vývoj a výzkum v oblasti terciálního čištění a aplikaci nových technologií, které by fosfor mohly odstraňovat efektivněji.

Literatura

1. Směrnice Rady č. 91/271/EHS z 21. května 1991 o čištění městských odpadních vod.
2. Azam H. M., Alam S. T., Hasan M., Yameogo D. D.S., Kannan A. D. et al. (2019): Phosphorous in the environment: characteristics with distribution and effects, removal mechanisms, treatment technologies, and factors affecting recovery as minerals in natural and engineered systems. Online. Environmental Science and Pollution Research. roč. 26, č. 20, p. 20183-20207. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04732-y>.
3. ČSN EN ISO 14040 (010940) Environmentální management - Posuzování životního cyklu - Zásady a osnova. Praha: Český normalizační institut, 2006.
4. ČSN EN ISO 14044 (010944) Environmentální management - Posuzování životního cyklu - Požadavky a směrnice. Praha: Český normalizační institut, 2006.
5. Corominas L., Byrne D. M., Guest J. S., Hospido A., Roux P. et al. (2020): The application of life cycle assessment (LCA) to wastewater treatment: A best practice guide and critical review. Online. Water Research. roč. 184. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116058>.

POSÚDENIE ŽIVOTNÉHO CYKLU HMYZIEHO HNOJIVA Z TRUSU MÚČNYCH ČERVOV (*TENEBRIO MOLITOR*) V POROVNANÍ S TRADIČNÝMI HNOJIVAMI

Bc. Matúš Drienovský, Ing. et Ing. Tatiana Trecáková, Ph.D.

Ústav udržiteľnosti a produktové ekológie; e-mail: drienovm@vscht.cz

Kľúčové slová: posúdenie životného cyklu (LCA); hmyzie hnojivo; organické hnojivá; *Tenebrio molitor*; udržateľné poľnohospodárstvo

Úvod

Uspokojiť stále rastúci dopyt po potravinách a zároveň znižovať negatívny vplyv poľnohospodárstva na životné prostredie je stále jednou z najväčších výziev 21. storočia. Možnou odpoveďou sa javí byť chov potravinársky využiteľného hmyzu, ktorý je spojený s výrazne nižšími environmentálnymi dopadmi v porovnaní s tradičnými živočíšnymi zdrojmi [1]. Toto zistenie zapríčinilo v posledných rokoch rapidný rozmach hmyzích fariem, ktorý je však spojený s generovaným veľkého množstva sekundárneho produktu - hmyzích výkalov (trusu). Vzhľadom na nevyhnutnosť obehového hospodárstva je potrebné hľadať využitie aj pre tento produkt. Článok v prestížnom vedeckom týždenníku *Nature* podotkol, že trus z múčných červov má ideálne zastúpenie nutričov NPK a vďaka svojimi vlastnostiam má potenciál nahradiť tradičné minerálne hnojivá [2]. Aj napriek dôležitosti tejto témy, nebolo posúdeniu životného cyklu (LCA) hmyzieho hnojiva doposiaľ venovaná väčšia akademická pozornosť. Táto práca je venovaná počiatočnej fáze tohto posúdenia – pochopeniu analyzovaného systému a určenie jeho rozsahu. Produkcia hmyzieho hnojiva je biologický aktívny systém, ktorý si vyžaduje komplexný pohľad na celkovú chovnú metodiku modelového hmyzieho druhu – múčiara obyčajného (*Tenebrio molitor*).

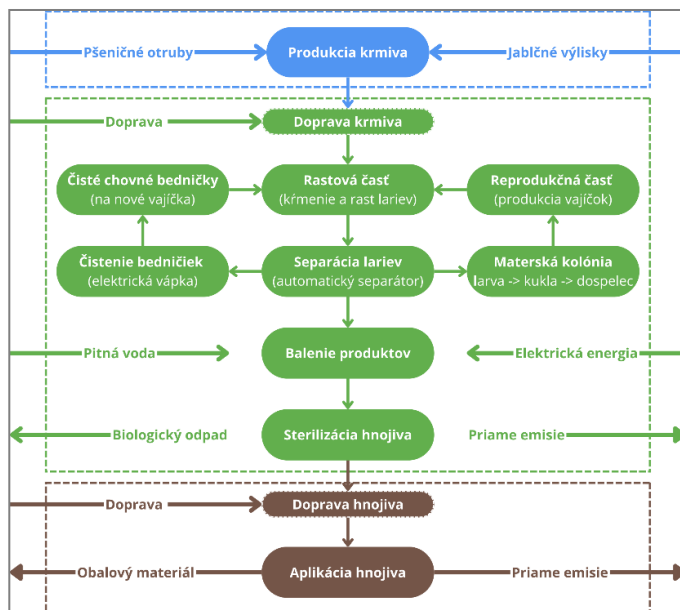
Použité metódy

Posúdenie životného cyklu hmyzieho hnojiva bude spracované v súlade s normami pre LCA ISO 14040 a 14044. Podľa normy ISO 14040 je prvou etapou pri LCA produktu určenie cieľov a rozsahov [3]. V rámci našej práce sme zvolili prístup od kolísky po hrob, čo znamená, že dopady na životné prostredie posudzujeme od výroby vstupných krmných produktov (upstream), cez produkčnú fázu hmyzieho hnojiva (core) až po jeho aplikáciu na miesto koncového využitia (downstream). Keďže na samotné LCA hnojív z trusu zvierat nebola doposiaľ určená jasná metodika, definovanie rozsahu bolo vypracované v súlade s pravidlami pre produktovú skupinu (PCR) minerálnych alebo chemických hnojív (PCR č. 2010:10) [4]. Samotná produkčná fáza (core) hmyzieho hnojiva sa od výrobných postupov tradičných hnojív značne líši a na určenie jej rozsahu je potrebné pochopiť celkový životný cyklus múčiara obyčajného. V rámci toho sme zahájili spoluprácu s entomológom RNDr. Petrom Takáčom CSc. (Ústav Zoologie, Slovenská Akadémia Vied), ktorý s nami diskutoval podmienky na zabezpečenie vhodného welfaru tohto hmyzieho druhu. V rámci tejto časti práce, bola taktiež zahájená spolupráca s komerčnou hmyzou farmou spoločnosti Scientica, s.r.o. (Bratislava), vďaka čomu budeme môcť v druhej etape LCA, inventarizácii, zbierať dáta zo skutočnej chovnej praxe.

Výsledky

V insektáriu spoločnosti Scientica je zabezpečená stála teplota $25\pm 2^{\circ}\text{C}$ a vlhkosť $50\pm 10\%$. Svetelný režim je nastavený v režime absolútnej tmy. Celé insektárium je koncipované tak, aby slúžilo zároveň ako materská kolónia, ktorej hlavnou úlohou je produkcia vajíčok z reprodukčných dospelcov múčiara, zatiaľ čo druhá časť insektária slúži na chov lariev všetkých instarov, zber a separovanie dospelých lariev (viď Obr. 1). Zaujímavým zistením je, že podľa chovnej praxe je nevyhnutné približne 10 % z celkovej produkcie lariev zachovať v materskej kolónii na zakuklenie, a neskorší presun dospelcov do reprodukčnej časti chovu. Chov lariev prebieha v stohovateľných prepravkách Blue Crates (60x40x7cm). Veľkochov modelového druhu má dva komerčné výstupy – dospelé larvy (živé múčne červy) a samotný hmyzí trus (hnojivo). Na základe toho, bude v ďalšej časti práce nevyhnutné alokovať jednotlivé environmentálne dopady medzi obidva produkty na základne konverzného indexu premeny vstupného krmiva na výstupy živočíšnu biomasu a hmyzí trus. V celej farme je chovaný len jeden hmyzí

druh - práve múčiar obyčajný, čo nám pri inventarizácii a zbere primárnych dát umožní presnejšiu alokáciu jednotlivých elementárnych tokov (viď Tab. 1, Tab. 2).



Obr. 1: Definovanie hraníc systému podľa chovnej metodiky hmyzej farmy Scientica, s.r.o.

Tabuľka 1: Stanovenie elementárnych tokov v systéme - vstupy

Názov výstupu	Proces	Metóda zberu primárnych dát pri inventarizácii
Pšeničné otruby	Upstream	Váženie krmiva v chove až do naplnenia funkčnej jednotky
Jablčné výlisky	Upstream	Váženie krmiva v chove až do naplnenia funkčnej jednotky
Doprava krmiva	Core	Celková vzdialenosť až do naplnenia funkčnej jednotky
Pitná voda	Core	Celá spotreba farmy až do naplnenia funkčnej jednotky
Elektrická energia	Core	Celá spotreba farmy až do naplnenia funkčnej jednotky

Tabuľka 2: Stanovenie elementárnych tokov v systéme - výstupy

Názov výstupu	Proces	Metóda zberu primárnych dát pri inventarizácii
Priame emisie	Core	Rešerš dostupných štúdií – emisie skleníkových plynov múčiara
Biologický odpad	Core	Váženie uhynutých dospelcov až do naplnenia funkčnej jednotky
Doprava hnojiva	Downstream	Celková vzdialenosť až do naplnenia funkčnej jednotky
Priame emisie	Downstream	Nutričná analýza trusu múčiara a alokácia NPK podľa PCR hnojív
Obalový materiál	Downstream	Váženie až do momentu naplnenia funkčnej jednotky

Záver a diskusia

Táto časť práce je nevyhnutná na pravdepodobne tú najdôležitejšiu časť celého LCA – pochopenie analyzovaného systému a určenie jeho rozsahu. Náš systém je biologicky aktívny, čo ešte len zdôrazňuje jeho komplexitu. Navyše, životný cyklus múčiara je relatívne pomalý – v závislosti od teploty trvá v priemere 120 -160 dní [5]. Preto sme už v rámci tejto časti práce iniciovali zber primárnych dát, ktoré budeme môcť využiť v ďalších etapách práce.

Literatúra

- Oonincx D.G.A.B., de Boer I.J.M. (2012): Environmental Impact of the Production of Mealworms as a Protein Source for Humans – A Life Cycle Assessment, PLOS ONE, 7(12), <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0051145>.
- Houben D., Daoulas G., Faucon M.P., et al. (2020): Potential use of mealworm frass as a fertilizer: Impact on crop growth and soil properties. Sci Rep, 10, <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61765-x>.
- ISO (2006). ISO 14040:2006 – Environmental management – Life cycle assessment.
- EPD International AB (2024). PCR: Mineral or Chemical Fertilizers. UN CPC 3461–3465. Version 3.0.3.
- Eberle, S., Schaden, L.M., Tintner et al. (2022). Effect of Temperature and Photoperiod on Development, Survival, and Growth Rate of Mealworms, Tenebrio molitor Insects, 13(4), <https://doi.org/10.3390/insects13040321>.

SPONZOŘI AKCE



right solutions.
right partner.



SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ Z SVK 2024 NA FTOP

Editoři:

doc. RNDr. Jana Říhová Ambrožová, Ph.D.
Ing. Veronika Kyselová, Ph.D.

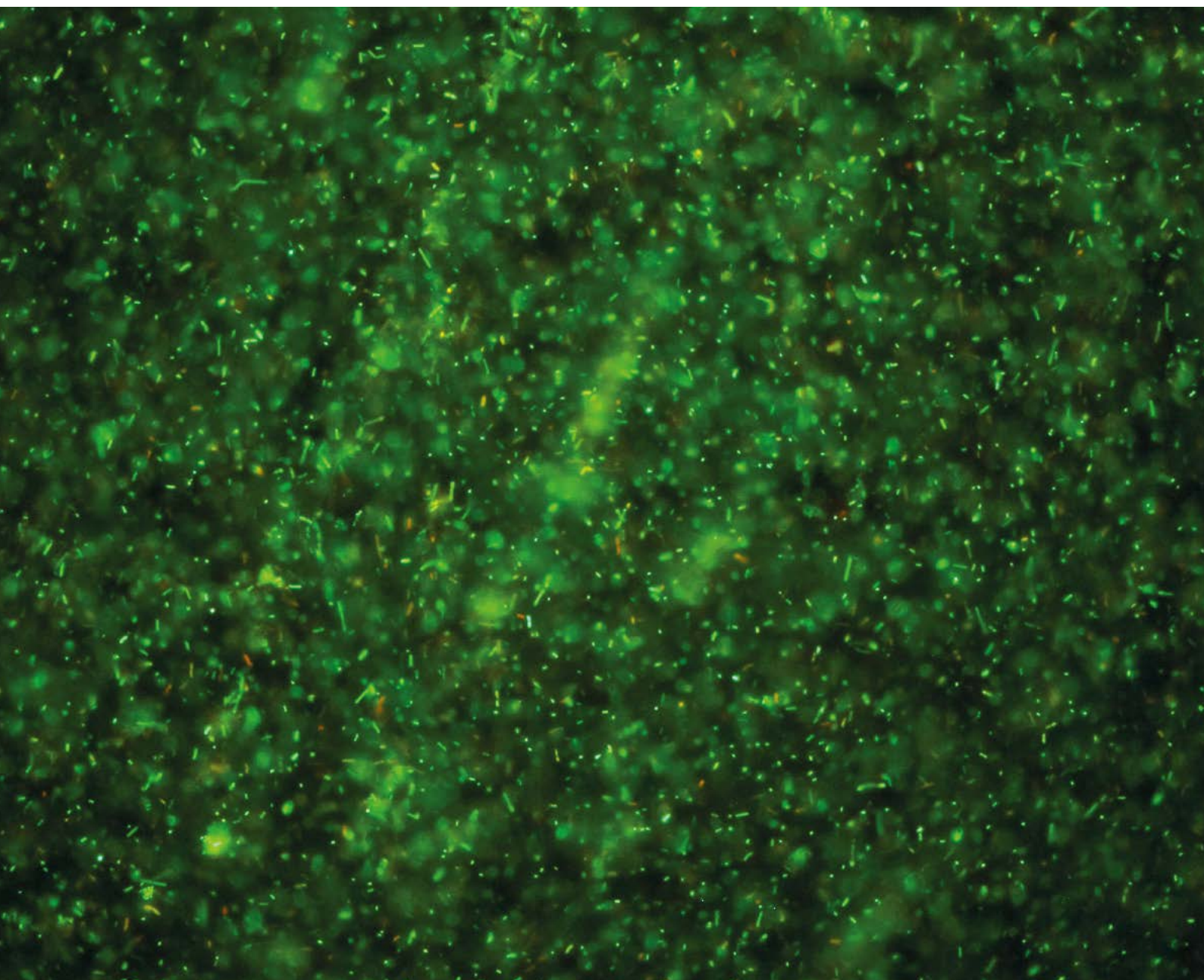
Vydavatel:

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Technická 5
166 28 Praha 6

Počet stran: 89

Vydání: první

Jedná se o elektronickou publikaci ve formátu PDF.



ISBN 978-80-7592-275-5 (pdf)

ISBN 978-80-7592-274-8 (brož.)