



VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE

SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ z SVK 2025 na FTOP

EDITOŘI

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

Ing. Veronika Kyselová, Ph.D.

PRAHA 2026

Sborník byl vydán u příležitosti Studentské vědecké konference (SVK) konané dne 20. 11. 2025 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, 2026

ISBN 978-80-7592-328-8 (pdf)

ISBN 978-80-7592-327-1 (brož.)

STUDUJ ŽIVLY STUDUJ FTOP

BAKALÁŘSKÉ STUDIUM

- Environmentální inženýrství
- Omezování klimatických změn
 - Energie a paliva
 - Zelená chemie
- Udržitelná mobilita – Energie a materiály



#studujzivly



STUDUJ ŽIVLY STUDUJ FTOP

MAGISTERSKÉ STUDIUM

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



#studujzivly



OBSAH

Ústav technologie vody a prostředí

Johana Kotková:	9
<i>Osud PFAS na městské ČOV: Více než biotransformace prekurzorů?</i>	
Margita Řezáčová:	11
<i>Výskyt a eliminace virových původů gastroenteritidy v procesech úpravy pitné vody</i>	
Jakub Sochor:	13
<i>Degradace vybraných genů antibiotické rezistence vysokoenergetickým gama zářením</i>	
Adéla Vykýdalová:	15
<i>Use of Phosphorylated Cellulose for Selective Sorption of Lithium from Contaminated Waters</i>	

Ústav energetiky

Daniel Adamus:	17
<i>Tisk kompozitních materiálů na bázi MOC s přídavkem odpadního popela z elektrárny</i>	
Eva Bažantová:	19
<i>Koroze ocelí kotle bloku 6 elektrárny Ledvice</i>	
Vojtěch Berka:	21
<i>Vlastnosti superkritické vody za různých podmínek</i>	
Jakub Bernad:	23
<i>Optimalizace a zpřesnění zařízení pro řízení velmi nízkých koncentrací rozpuštěného kyslíku ve vodných roztocích</i>	
Karolina Česneková:	25
<i>Charakterizace korozních vrstev na slitinách zirkonia</i>	
Irina Episheva:	27
<i>Kyslíkové senzory v olovem chlazených reaktorech</i>	
Vojtěch Fiala:	29
<i>Analýza paliv pro provoz multipalivových kotlů I</i>	
Tomáš Gromnadský:	31
<i>Příprava postupu pro analýzu mikrostruktury a fází přítomných ve 3D tištěné oceli 316L</i>	
Robin Havelka:	33
<i>Energetika města</i>	
Alexander Kollmann:	35
<i>Sledování migrace chloridových iontů v různých konfiguracích elektrodialýzy s bipolární membránou</i>	
Kryštof Matůš:	37
<i>Závislost pasivních vlastností na stavu povrchu korozivzdorné oceli</i>	
Ondřej Michal:	39
<i>Korozní odolnost a vlastnosti povrchů 3D tištěných korozivzdorných ocelí</i>	
Filip Müller:	41
<i>Vliv výšky vrstvy sorbentu KA 402 v koloně na jeho užitek ovou kapacitu</i>	
Avrora Nikolaenko:	43
<i>Hodnocení pasivních vrstev na korozivzdorných ocelích</i>	
Viachaslau Radzeuski:	45
<i>Porovnání vlivu koncentrace kyslíku na korozní chování oceli 310S v prostředí superkritické vody pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie</i>	
Šimon Vančata:	47
<i>Studium korozních vrstev na slitině Zr-Nb-Sn po testu LOCA (Loss of Coolant Accident)</i>	
Šimon Veselý:	49
<i>Analýza oxidických vrstev vytvořených na korozivzdorných ocelích v superkritických podmínkách</i>	

Ústav udržitelných paliv a zelené chemie

Elnur Asadullayev:	51
<i>Formulace a hodnocení alternativních automobilových benzínů s nízkým obsahem aromátů</i>	
Jan Beneš:	53
<i>Využití niklových katalyzátorů při methanizaci oxidu uhličitého v bioplynu</i>	
Stanislav Birošík:	55
<i>Dehydrogenace ethanolu na acetaldehyd pomocí alternativních kovových katalyzátorů na SiO₂</i>	
Lea Červenková:	57
<i>Ramanova spektrometrie pro predikci vlastností ropných frakcí pomocí chemometrických metod</i>	
Ondřej Černý:	59
<i>Vliv pH na stripování složek z odpadních vod z jednotky POX</i>	
Nikola Dejlová:	61
<i>Příprava uhlovodíkových pryskyřic termickou polymerací</i>	
Anastasiia Deriugina:	63
<i>Studie výhřevnosti perspektivních alternativních komponent leteckého petroleje</i>	
Jan Drábek:	65
<i>Využití MOF v technologii DAC k zachytu CO₂ z atmosféry</i>	
Stanislav Erhart:	67
<i>Využití vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrie při analýze alternativních paliv</i>	
Pavel Hron:	69
<i>Stanovení kvality vodíku plynovou chromatografií</i>	
Artur Chanyshvili:	71
<i>Chemická recyklace polykarbonátu v průtočném reaktoru</i>	
Matouš Kuneš:	73
<i>Stanovení oxidu uhličitého a dusíku v zemním plynu Ramanovou spektroskopií</i>	
Vojtěch Mohelník:	75
<i>Charakterizace materiálů využitelných pro pyrolýzu</i>	
Anatolii Shestak:	77
<i>Vliv aktivních podmínek na porézní strukturu laboratorně připraveného uhlíkatého adsorbentu</i>	
Norman Sihel'a:	79
<i>Porovnanie výsledkov stanovenia obsahu aromátov vo frakciách leteckého petroleja rôzneho pôvodu HPLC a FIA</i>	
Sofia Strukova:	81
<i>Výroba vodíku z odpadních materiálů pyrolýzou</i>	
Daniel Vízner:	83
<i>Koncepční plánování provozu teplárny z hlediska paliv</i>	
Vít Vyskočil:	85
<i>Hydrokrakování pyrolýzního oleje z odpadního plastu bohatého na polyolefiny</i>	

Ústav chemie ochrany prostředí

Eliška Bradová:	87
<i>Optimalizace extrakčního systému TBP-FeCl₃ pro recyklaci lithia</i>	
Matěj Vymětal:	89
<i>Hydrometalurgické postupy zpětného získávání kovů při recyklaci Li-ion akumulátorů</i>	
Lukáš Bartoš:	91
<i>Kapalinová extrakce kobaltu z vodných roztoků pomocí iontové kapaliny Aliquat 336</i>	
Eva Nagyová:	93
<i>Dlhodobé hodnotenie ekotoxicity hasiacej vody z požiarov lithium-ióntových batérií v závislosti od doby vylúhovania</i>	

Richard Kostrakiewicz:	95
<i>Optimalizace AOPs metodou odezvvých ploch pro degradaci API v modelových odpadních vodách</i>	
Matyáš Novotný:	97
<i>Svíčky jako skryté nebezpečí: Analýza kvality ovzduší ve vnitřních prostorech za pomoci GS-MS</i>	
Amálie Hradečná:	99
<i>Účinnost kapalinové extrakce benzenu z vodného roztoku</i>	
Ústav udržitelnosti a produktové ekologie	
Eva Drapáková:	101
<i>Hodnocení životního cyklu digestátu a biouhlu z digestátu s důrazem na jejich vliv na půdní procesy</i>	
Kateřina Zípková:	103
<i>Život po smrti: Udržitelnost v pohřebnictví</i>	
Matěj Novotný:	105
<i>Posouzení environmentálních dopadů slévárenských procesů metodikou ParaBAT</i>	
Soňa Poliak:	107
<i>Analýza životného cyklu lakovacieho hangáru a identifikácia hlavných zdrojov environmentálnej záťaže</i>	
Klára Mádrová:	109
<i>Využití metody LCA při stanovení environmentálních indikátorů v rámci podávání zpráv o udržitelnosti</i>	
Martin Převrátíl:	111
<i>Identifikace a kvantifikace emisí metanu z čistírny odpadních vod</i>	
Jakub Popovič:	113
<i>Alternatívne charakterizačné faktory pre ADP na základe geopolitických hraníc</i>	
Anastasija Chudomelová:	115
<i>Analýza materiálových toků kaolínu v České republice</i>	

OSUD PFAS NA MĚSTSKÉ ČOV: VÍCE NEŽ BIOTRANSFORMACE PREKURZORŮ?

Bc. Johana Kotková¹, MSc. Kristina Mraz¹, Veronika Svobodová²,
prof. Ing. Václav Janda, CSc.¹, prof. Ing. Jana Pulkrabová, Ph.D.²,
doc. Ing. Darina Dvořáková, Ph.D.², Ing. Vojtěch Kouba, Ph.D.¹

¹Ústav technologie vody a prostředí, e-mail: kotkovaj@vscht.cz; ²Ústav analýzy potravin a výživy

Klíčová slova: PFAS; perfluorokarboxylové kyseliny; městské odpadní vody; biotransformace; prekursor; vzorkovací kampaň

Úvod

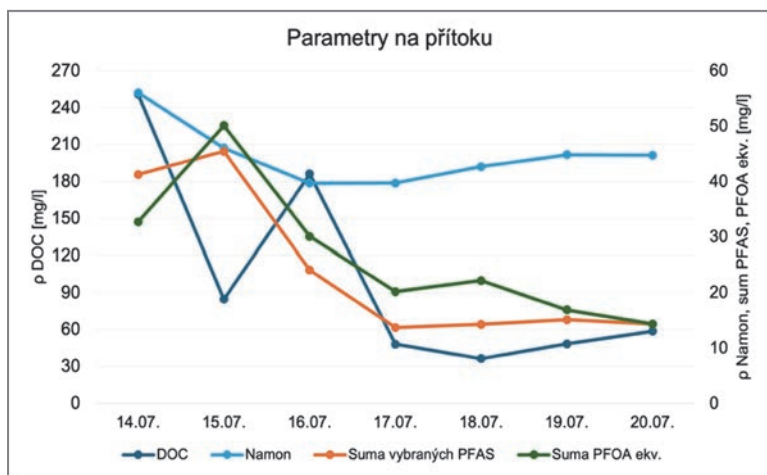
Per- a polyfluorované alkylové látky (PFAS) jsou označovány jako věčné chemikálie z důvodu jejich perzistence v prostředí a představují významnou ekologickou a zdravotní výzvu. Konvenční procesy na čistírnách odpadních vod (ČOV) nejsou ve většině případů dostatečně účinné pro odstranění PFAS a naopak může docházet ke zvyšování jejich koncentrací mezi přítokem a odtokem v důsledku biotransformace některých prekursorů na perzistentnější perfluoralkylové kyseliny (PFAA) [1]. Klíčové je proto monitorovat nejen koncentrace těchto látek na odtoku z ČOV, ale též mechanismy jejich transformace při procesech na ČOV. Na tuto problematiku poukazuje revidovaná směrnice EU 2024/3019 o čištění městských odpadních vod, která nově zavádí systematické monitorování PFAS na odtoku z městských ČOV [2]. Cílem této práce je detailní zmapování koncentrací širokého spektra PFAA a jejich hlavních prekursorů a popis mechanismů jejich osudu na jedné konvenční ČOV.

Použité metody

Studie proběhla na městské ČOV s kapacitou 35 000 EO (ekvivalentních obyvatel). Byly odebrány 24hodinové kompozitní vzorky z přítoku a odtoku během sedmidenní vzorkovací kampaně. Odběr odtoku proběhl o jeden den později než odběr nátok. Pro detekci PFAA a jejich prekursorů byla použita metoda HPLC-MS/MS. Současně byly stanoveny i konvenční parametry, mezi které patřil například amoniakální dusík, dusičnany, chemická spotřeba kyslíku (CHSK) a rozpuštěný organický uhlík (DOC).

Výsledky

Na přítoku lze pozorovat první dva dny vyšší koncentraci N_{amon} , která koresponduje s vyšší koncentrací sumy PFAS. Čtvrtý den začaly srážky, a tudíž veškeré koncentrace poklesly. Lze také pozorovat trend vyššího PFOA ekvivalentu v porovnání s koncentrací sumy PFAS (viz Obr. 1).

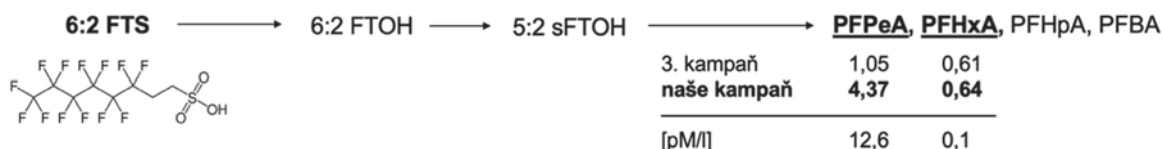


Obr. 1: Denní koncentrace na přítoku DOC, N_{amon} , suma vybraných PFAS a PFOA ekvivalentu

PFOA ekvivalent či RPF (Relative Potency Factor) se používá pro hodnocení toxicity. Ukazuje toxicitu jednotlivých PFAS ve srovnání s PFOA (= ekvivalentní koncentrace PFOA). Σ PFOA ekvivalentní koncentrace činila na přítoku 26,64 ng/l a na odtoku 18,27 ng/l. Průměrná celková koncentrace Σ PFAS v kapalně fázi činila 24,02 ng/l na přítoku a 21,67 ng/l na odtoku. Získané výsledky jasně prokazují biotransformaci 6:2 FTS na PFCA s 5 a 6 atomy uhlíku (PFPeA a PFHxA) (viz Obr. 2). V příspěvku budou

dále prezentována data biodegradace samotných PFAA. Molární výtěžky PFHxA, PFPeA a PFHpA z 6:2 FTS byly vypočítány za předpokladu, že 6:2 FTS se biotransformuje pouze na tyto tři PFAA. Průkazná data byla získána pro PFPeA a PFHxA. V této kampani molární výtěžky PFPeA a PFHxA činily 437 % a 64 % (viz Tabulka 1). Vysoká výtěžnost PFPeA nasvědčuje existenci dalšího prekursoru pro tuto látku. Vysvětlením by mohla být biotransformace PFCA s delšími uhlíkatými řetězci, což ukážeme v prezentaci. Podobně nízké hodnoty výtěžku PFHpA byly též zaznamenány v literatuře pro aerobní říční sediment [3]. Naopak vůbec není detekována v aktivovaném kalu [4]. Molární výtěžnost v této kampani byla následně porovnána s minulou (3.) kampaní a byl vypočten chybějící molární rozdíl. Velký rozdíl je především u PFPeA a tím se tedy potvrzuje předpoklad degradace jiného prekursoru (PFCA) na PFPeA.

Obr. 2: Nastínění cest biotransformace pro 6:2 FTS



Tabulka 1: Molární výtěžky PFAA z prekursoru 6:2 FTS

Prekursor	Kampaň	PFPeA	PFHxA	PFHpA
6:2 FTS	3	1,05	0,61	0,03
	4 (naše)	4,37	0,64	-0,03
chybějící rozdíl [pM/l]		12,60	0,10	-0,20

Závěry a diskuse

Studie jasně prokázala, že při konvenčních procesech na městské ČOV probíhá biotransformace dominantního prekursoru 6:2 FTS na perfluorokarboxylové kyseliny (PFCA) s 5 a 6 atomy uhlíku, konkrétně PFPeA a PFHxA. Molární výtěžky těchto produktů z 6:2 FTS ukázaly extrémně vysokou hodnotu u PFPeA (437 %), zatímco PFHxA dosáhla 64 % a PFHpA -0,03 %. Extrémně vysoká výtěžnost PFPeA silně naznačuje existenci dalšího prekursoru, přičemž možnou biotransformační cestou je degradace degradace PFCA s delšími řetězci na PFPeA. Tato biotransformace prekursoru 6:2 FTS na kratší PFCA byla potvrzena v těle žíhal pomocí cytochromu P450 (CYP450) [5]. V mikrobiálních systémech, jako je skládkový výluh, hraje klíčovou roli enzym amoniak-monooxygenáza (AMO) z amoniak-oxidujících bakterií. AMO, ačkoli primárně slouží k oxidaci amoniaku, díky své nízké specifitě kometabolicky napadá a katalyzuje desulfonaci 6:2 FTS, což vede k výraznému urychlení rozkladu [6]. Oba mechanismy tak efektivně degradují 6:2 FTS na PFCA, čímž naznačují potenciál pro přirozený rozklad tohoto prekursoru. Tento příspěvek byl vytvořen v rámci projektu SS07020436 „Identifikace a management bodových zdrojů zátěže PFAA v antropogenním vodním cyklu“, který je spolufinancován se státní podporou Technologické agentury ČR v rámci Programu Prostředí pro život. Tento projekt byl financován v rámci Národního plánu obnovy z evropského Nástroje pro oživení a odolnost.

Literatura

- LENKA, S.P., M. KAH, and L.P. PADHYE, *A review of the occurrence, transformation, and removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater treatment plants*. Water Research, 2021. 199: p. 117187.
- European Parliament and Council of the European Union, *Směrnice (EU) 2024/3019 ze dne 27. listopadu 2024 o čištění městských odpadních vod (přepřacované znění)*. 2024, Official Journal of the European Union.
- ZHANG, S., et al., *Biotransformation potential of 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2 FTSA) in aerobic and anaerobic sediment*. Chemosphere, 2016. 154: p. 224-230.
- WANG, N., et al., *6:2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants*. Chemosphere, 2011. 82(6): p. 853-858.
- ZHAO, S., et al., *Formation of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) during the exposure of earthworms to 6:2 fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTSA)*. Science of The Total Environment, 2021. 760: p. 143356.
- HAMID, H., L.Y. LI, and J.R. GRACE, *Formation of perfluorocarboxylic acids from 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2 FTS) in landfill leachate: Role of microbial communities*. Environmental Pollution, 2020. 259: p. 113835.

VÝSKYT A ELIMINACE VIROVÝCH PŮVODCŮ GASTROENTERITIDY V PROCESECH ÚPRAVY PITNÉ VODY

Bc. Margita Řezáčová, Ing. Anna Košinová, Ing. Vojtěch Kouba, Ph.D.

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

Klíčová slova: viroví původci gastroenteritidy; monitoring; surová voda; virová kontaminace; RT-qPCR

Úvod

Virová gastroenteritida (GE) je onemocnění způsobující u infikovaných jedinců akutní infekční průjemová onemocnění. Mezi symptomy patří nevolnost, zvracení a vodnaté průjmy vedoucí k dehydrataci organismu a úbytku tělesné hmotnosti. Nejohroženějšími skupinami obyvatel jsou velmi mladí lidé a senioři. V rozvinutých zemích je onemocnění GE jednou z nejčastějších příčin úmrtí [1]. Virovými původci onemocnění GE jsou rotaviry, noroviry a adenoviry, které mohou pronikat do povrchových zdrojů surové vody pro úpravny pitných vod. Zdrojem kontaminace mohou být například nedostatečně vyčištěné odpadní vody, odlehčovací přepady vnášející do recipientu nevyčištěnou odpadní vodu a splachy ze zemědělských půd. Zatímco v rozvojových zemích je výskyt virových původců gastroenteritidy pro vodohospodáře kritickou výzvou, ve vyspělých zemích včetně České republiky, kvůli nim dochází k ohrožení lidského zdraví ve výjimečných případech například kvůli kontaminaci nedostatečně upraveného zdroje vody nebo při souběhu několika málo pravděpodobných faktorů [2].

Zajištění a ověřování mikrobiologické nezávadnosti pitné vody je klíčové pro ochranu veřejného zdraví před nákazou infekčními onemocněními způsobené požitím či přímým kontaktem s kontaminovanou vodou. Hygienické požadavky na kvalitu pitné vody udává vyhláška Ministerstva zdravotnictví ČR č. 252/2004 Sb. Současná stanovení patogenních organismů ve vodách jsou založena jen na metodách kultivačních a rutinní legislativně ukotvená detekce se omezuje jen na somatické kolifágy, respektive jejich odstranění v technologiích úpravy vody [3]. Přímá detekce patogenních virů není ve stávajících metodách zahrnuta. Jednou z výzev je proto detekce těchto virů v surové vodě, a to i při velmi nízkých koncentracích odpovídajících infekčním dávkám, které by mohly potenciálně ohrozit lidské zdraví.

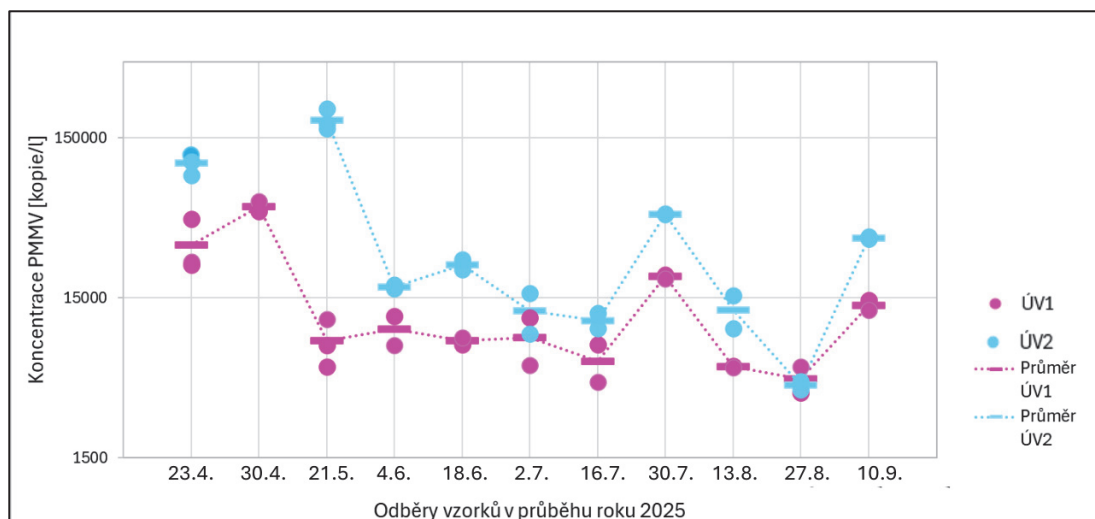
Součástí této práce je sběr dat z pravidelného monitoringu surové vody na dvou úpravárnách vody (ÚV) v České republice. Analyzované vzorky surové vody byly nejprve zakoncentrovány inovativní metodou kombinující precipitaci a separaci iontovou výměnou, která využívá povrchového náboje virů. Následně byly ve vzorcích izolovány a detekovány nukleové kyseliny vybraných virů. Jako patogenní virus byl vybrán Norovirus genové skupiny II (NoVII) a jako modelový virus byl vybrán Pepper mild mottle virus (PMMV), který se stejně jako NoVII vyskytuje ve stolici. Vedlejším cílem bylo sledování výskytu těchto virů v surové vodě v závislosti na srážkovém úhrnu v povodí zdroje dané ÚV.

Použité metody

U vzorků odebraných provozovatelem byla nejprve provedena předúprava vzorků filtrací přes membránový filtr s velikostí pórů 0,22 µm. Dále byly duplikáty vzorků neprodleně zakoncentrovány. Na chromatografickém zařízení CIMmultus DEAE byly virové částice purifikovány pomocí iontové výměny na slabém anionu diethylaminoethyl a následně eluovány. Eluát byl vysrážen pomocí polyethylenglykolu a NaCl. Izolace nukleových kyselin byla provedena pomocí QIAamp Viral RNA Mini Kitu (50) QIAGEN GmbH. Detekce a kvantifikace RNA byla stanovena metodou kvantitativní PCR s reverzní transkripcí (RT-qPCR).

Výsledky

Detekovaná množství nukleové kyseliny modelového viru PMMV v 600 ml vzorku surové vody na ÚV 1 a 2 v průběhu několika měsíců znázorňuje graf na Obr. 1.



Obr. 1: Detekce koncentrace nukleové kyseliny PMMV v surové vodě na ÚV 1 a ÚV 2

Závěry a diskuse

Z grafu na Obr. 1 vyplývá, že vyšší množství nukleové kyseliny modelového viru PMMV bylo během monitoringu detekováno v surové vodě na ÚV 2, přičemž nepatrný pokles PMMV lze pozorovat v průběhu letních měsíců. Koncentrace tohoto viru v surové vodě se řádově shodují s aktuálními výsledky příspěvků na konferenci WaterMicro25 v Holandsku [4].

V práci byla dále detekována množství PMMV v období silných dešťů na ÚV1, kde je patrný určitý pokles a nárůst v průběhu několikadenních srážek. Dosavadní výsledky však zatím naznačují relativně malý vliv srážek na koncentraci tohoto viru v sledovaném toku. Nízký vliv může být v tomto případě způsoben značnou vydatností toku, absencí větších zemědělských splachů či odlehčovacích komor bezprostředně před touto úpravnou anebo nízkou frekvencí vzorkování [5]. V budoucím výzkumu je třeba se zaměřit na podrobnější sběr dat například analýzou kompozitních vzorků nebo pasivním vzorkováním.

Ve vzorcích byl dále detekován NoVII. Pozorované výsledky mohou přispět k rozšíření poznání o koncentraci patogenních virových částic ve zdrojích pro úpravu vody, což může v budoucnu pomoci při optimalizaci technologií ÚV a k omezení potenciálních rizik ohrožení veřejného zdraví v důsledku virové kontaminace, zejména v situacích, kdy vyčištěná odpadní voda tvoří významnou část povrchové vody, respektive surové vody pro úpravu vod.

Poděkování

Tento příspěvek byl financován z projektu SS07020223 „Metody nové generace pro vysoce citlivou a rychlou detekci fekálního znečištění a antibiotické rezistence pro podporu oběhového vodního hospodářství“, který je spolufinancován se státní podporou Technologické agentury ČR a Ministerstva životního prostředí Programu Prostředí pro život. Tento projekt byl financován v rámci Národního plánu obnovy z evropského Nástroje pro oživení a odolnost.

Literatura

1. ŠPAČKOVÁ, Michaela, Monika LIPTÁKOVÁ, and Radka KRÁLOVÁ. "Nejčastější virové střevní nákazy v České republice v letech 2018-2022 a jejich základní epidemiologické charakteristiky."
2. YAN, Chicheng, et al. "A comprehensive review on human enteric viruses in water: Detection methods, occurrence, and microbial risk assessment." *Journal of Hazardous Materials* 480 (2024): 136373.
3. Vyhláška č. 252/2004 Sb. vyhláška, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody
4. Health-Related Water Microbiology Specialist Group. *Poster Abstracts – 22nd Health-Related Water Microbiology Conference*. Amersfoort, Nizozemsko: 15.–20. června 2025. [Sborník posterů]. Amersfoort: WaterMicro25 Organising Committee; 2025.
5. RYTKÖNEN, Annastiina, et al. "Scenario-based assessment of fecal pathogen sources affecting bathing water quality: novel treatment options to reduce norovirus and Campylobacter infection risks." *Frontiers in Microbiology* 15 (2024): 1353798.

DEGRADACE VYBRANÝCH GENŮ ANTIBIOTICKÉ REZISTENCE VYSOKOENERGETICKÝM GAMA ZÁŘENÍM

Ing. Jakub Sochor, Ing. Jana Bartáčková, Ph.D.

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

Klíčová slova: ARG; radiační chemie; antibiotická rezistence, kobalt-60; *E. coli*

Úvod

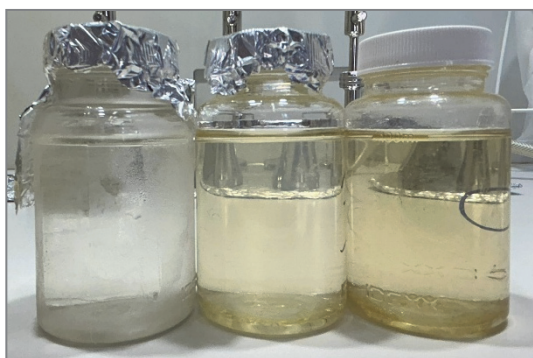
Výzkum možnosti degradace genů antibiotické rezistence (ARG) ionizujícím zářením je na ÚTVP cílem zájmu již od roku 2023. Pozornost je prozatím věnována základním mechanismům a principům, neboť v této oblasti bylo celosvětově publikováno pouze 9 odborných studií pocházejících z čínských výzkumných organizací a není tedy k dispozici dostatek základních informací (i vzhledem k tomu, že dostupné články naznačují, že ARG se chovají při ozáření odlišně oproti jiným genům) [1]. Tento příspěvek konkrétně shrnuje první provedenou experimentální kampaň přímého ozařování vzorků. Výhodou využití ionizujícího záření (primárně fotonového záření nebo elektronového svazku) je jeho neselektivita [2] a tedy možnost využití i na jiná znečištění než geny antibiotické rezistence (například mikrobiologické znečištění, organické látky, léčiva a další). Nevýhodou jsou vyšší investiční náklady a nutnost řešení radiační ochrany; je tedy předpoklad použití pouze ve specifických případech [1].

Použité metody

Ozařované vzorky odvětrané vodovodní vody byly naočkovány kmenem *E. coli* WG5 obsahujícím geny antibiotické rezistence *acrD* a *ermB* a kultivovány po dobu 24 hodin při 36 °C v MSB médiu. Ověření počáteční koncentrace bylo provedeno měřením optické density při 600 nm. Vzorky byly následně ozařovány v prostoru kobaltového zářiče (^{60}Co , $T_{1/2} = 5,27$ a, cca 2,1 kGy/h, Centrum výzkumu Řež) po určenou dobu. Konkrétní obdržená dávka pro jednotlivé vzorky byla zjištěna výpočtem při porovnání s alaninovým dozimetrem a matematickým modelem radiačního pole. Po vyjmutí byly vzorky transportovány v souladu s ČSN EN ISO 5667-3 do laboratoře, kde došlo k jejich zpracování (izolace genů v souladu s metodikou DNeasy® PowerWater® Kit) dle standardní metodiky tak, aby mohly být podrobeny analýze na qPCR (Rotor-Gene Q, Qiagen, Národní centrum pro výzkum biomolekul PŘF MUNI). Paralelně s metodami molekulární biologie byly provedeny analýzy zahrnující mikrobiologickou kultivaci (dle ČSN EN ISO 9308-1, tedy 24hodinová kultivace při 36 °C na chromogenním médiu CCA). Případná aktivace vzorku fotojadernými reakcemi nebyla výpočtem ani měřením prokázána.

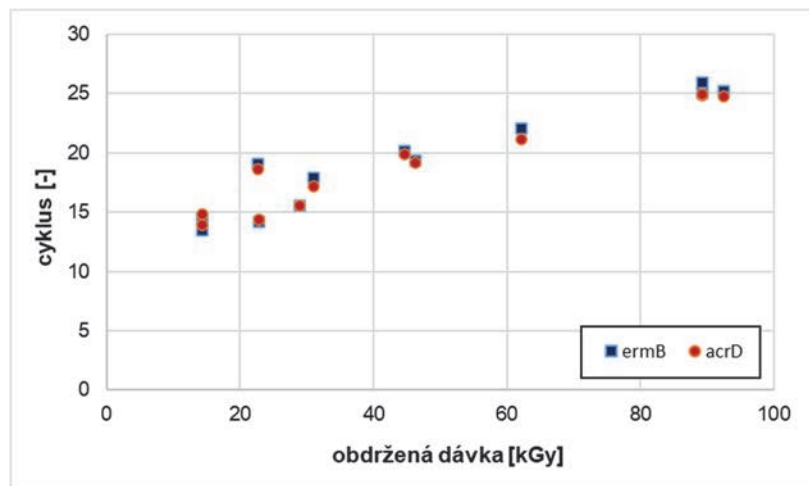
Výsledky

Prvním vizuálním zjištěním po vyjmutí ozářených vzorků z radiačního pole byla změna barvy plastových vzorkovnic i samotného roztoku (viz Obr. 1), které se zbarvily do hněda (zároveň došlo k odstranění bílého zákalu roztoku). Zatímco zbarvování plastových materiálů je v literatuře popsáný jev [2], důvod zbarvení roztoku se zatím nedokázalo přesvědčivě vysvětlit (jedna z možností je rozklad přítomných proteinů) a bude cílem dalšího výzkumu.



Obr. 1: Změna zbarvení vzorkovnic i samotného vzorku během ozařování

Výsledky kultivačních stanovení ukázaly, že i při nejnižší obdržené dávce, cca 13 kGy, dojde k následné nulové kultivaci, a to i v případě, že vzorky byly po ozáření ponechány několik dní v laboratorních podmínkách před jejich kultivačním vyhodnocením. Při kultivační analýze jedné sady vzorků, které byly do ionizujícího prostředí z logistických důvodů vloženy oproti ostatním až s 24hodinovým zpožděním, byl pozorován vznik dále nekultivovatelného fialového filmu. Důvod vzniku opět není v současné době znám a bude součástí dalšího výzkumných cílů.



Obr. 2: Závislost cyklu získaného analýzou na qPCR na dávce obdržené vzorkem pro oba ARG

Výsledky ozařování formou změny hodnoty cyklu při analýze metodou qPCR obou genů antibiotické rezistence jsou uvedeny na grafu na Obr. 2. Každý bod reprezentuje aritmetický průměr z analyzovaných triplicátů pro gen *acrD* i *ermB*. Z bodů je patrné, že nejsou významné rozdíly mezi změnou koncentrace u jednotlivých genů. Při nejvyšších obdržených dávkách, 89-92 kGy, byl pozorován pokles koncentrace obou genů okolo hodnoty 16 cyklů, což zhruba odpovídá 5 log.

Závěry a diskuse

V rámci tohoto příspěvku jsou shrnuty výsledky první ozařovací kampaně ARG vysokoenergetickým gama zářením. Získané hodnoty degradace řádově souhlasí s hodnotami uvedenými v předchozích studiích [1]; zároveň jsou však odlišné (nižší) od očekávaných hodnot vzhledem ke studiím věnujícím se degradaci jiných typů genů [2]. Tento rozpor je hypotézou pro další kroky výzkumu.

Během listopadu 2025 bude provedena další ozařovací experimentální kampaň za účelem ověření výsledků. Předpokládá se využití robustního statistického aparátu k získání přesnějších výsledků a dále elektrochemických metod k ověření probíhajících reakčních a degradačních mechanismů.

Prezentované výsledky byly získány v rámci projektu „PP1159 – Působení ionizujícího záření na geny antibiotické rezistence ve vodách – proof-of-concept“ s využitím infrastruktury CICRR, která je finančně podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy – projekt LM2023041. Výzkum byl finančně podpořen Účelovým stipendiem vypláceným Nadačním fondem ČVUT Stanislava Hanzla.

Literatura

1. SOCHOR, Jakub. Možnosti využití ionizujícího záření při řešení problematiky degradace genů antibiotické rezistence ve vodách. Online. In: SEDLÁŘOVÁ, Barbora; JURANOVÁ, Eva; MAREŠOVÁ, Diana; KŘÍŽ, Jan a ŘEHOŘOVÁ, Zuzana (ed.). *Radionuklidy a ionizující záření ve vodním hospodářství - XXVII. konference*. Praha: Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, 2024, s. 87-93. ISBN 978-80-88484-08-0. Dostupné z: https://www.vuv.cz/wp-content/uploads/2024/05/Radionuklidy-2024_Sbornik.pdf. [cit. 2025-05-24].
2. CHOPPIN, Gregory R.; LILJENZIN, Jan-Olov; RYDBERG, Jan a EKBERG, Christian. *Radiochemistry and nuclear chemistry*. Fourth edition. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2013. ISBN 978-0-12-405897-2.
3. YU, Zhuofeng; GRAY, Declan A.; FICK, Jerker; WATERS, Noel; LINDBERG, Richard et al. Antibiotic resistance selection and deselection in municipal wastewater from 47 countries. Online. *Nature Communications*. 2025, vol. 16, no. 1. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41467-025-65670-7>. [cit. 2025-11-16].

USE OF PHOSPHORYLATED CELLULOSE FOR SELECTIVE SORPTION OF LITHIUM FROM CONTAMINATED WATERS

**Bc. Adéla Vykydalová, Ing. Lucie Pokorná, Ph.D., Víctor M. Ramos, MSc,
Ing. Jan Bindzar, Ph.D.**

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

Key words: lithium wastewater removal; phosphorylated cellulose; lithium sorption; lithium contamination; cellulose modification

Introduction

Lithium plays a crucial role in the global energy transition through its use in batteries for energy storage and electric vehicles [1, 2]. It occurs naturally in brines, granitic pegmatites, and clays, while human activities such as mining, industry, and battery waste increase its environmental presence. Lithium contamination affects soil, water, and living organisms. In small amounts, it may benefit mental health, but higher concentrations cause toxicity and environmental harm, emphasizing the need for proper management and recycling [1, 2]. This research focused on lithium removal from lithium contaminated waters with modified cellulose. Modified cellulose had promising results with different metal ions. The important thing is to modify the cellulose with specific functional group to target selective metal ion sorption. The cellulose best working for lithium is functionalized by attaching phosphate (phosphoryl) groups, which are acidic and have strong chelating properties for metal ions like lithium. The adsorption of lithium occurs mainly through an ion exchange mechanism where lithium ions in solution replace protons bound to the phosphate groups attached to cellulose [3, 4].

Methods used

The cellulose is firstly conditioned by adding 100 mL of 10 M NaOH per 10 g of cellulose, which will cause that more hydroxyl groups will subsequently be exposed to phosphorylation. Then the mixture is stirred at room temperature (25 °C) for 2 hours. After mixing add 100 mL of 10 M HCl per 10 g of cellulose. Adding hydrochloric acid will neutralize the solution and precipitate cellulose. The mixture is filtered under reduced pressure with and washed thoroughly with distilled water until the filtrate reaches neutral pH (6.5–7). The residue is spread over Petri dish and dried at 70 °C for 6 hours. After drying, the cellulose is ground to a uniform powder. Then add 150 mL of phosphorylating solution per 10 g of treated cellulose, stir thoroughly and leave standing for 1 hour at 25 °C. Phosphorylating solution is 0,15 M H_3PO_4 , 0,2 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and 1 M $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ dissolved in 150 mL of distilled water. After 1 hour spread the mixture in thin layer on Petri dish and dry at 105 °C for 16–18 hours. Then heat it at 150 °C for another 2 hours to complete phosphorylation. During these 20 hours of drying a strong ammonia smell will be released due to decomposition of urea and ammonium salts. If possible, this step should be carried out inside a fume hood or in a well-ventilated oven to avoid exposure. The products are filtered under reduced pressure again, washed with distilled water until neutral pH and then dried at 70 °C for 6 hours. Finally, the phosphorylated cellulose is cooled and grounded into uniform powder again and ready to use [3]. After modification, the next step is batch adsorption tests. Firstly, the pH, conductivity and temperature are measured and subsequently adjusted for requested pH. Initial sample of lithium water is diluted with 3% HNO_3 for measuring on ICP to obtain the actual concentration of lithium in the model water. Weight out 0,3 g of modified cellulose in 100 mL Erlenmeyer beaker. Put 25 ml of adjusted lithium water into Erlenmeyer beaker with weighted cellulose. Beaker is put on a shaker for 20 hours at 140 rpm. After shaking, sample is filtered under reduced pressure, and it is diluted for ICP. Finally, measure the pH, conductivity and temperature again in the final sample [3]. This experiment was tested with modelled lithium water. There are 7 various concentrations of lithium water - 10; 50; 100; 250; 500; 1000; 1500 [mg/L], 4 different dosages of modified cellulose 6; 12; 24; 36 [g/L] and 4 different pH - 5; 5,5; 6; 7.

Results

The results of lithium removal efficiency [%] are evaluated in tables with a color scale, where each table corresponds to one of the tested pH values. Each table then contains all the concentrations described in different doses.

Table 1: Removal efficiency at pH 5

pH 5		[g/L] cellulose			
		6	12	24	36
[mg/L] Li	10	16	83	89	91
	50	-5	83	87	89
	100	62	77	81	84
	250	42	59	75	75
	500	-9	50	57	67
	1.000	18	32	40	42
	1.500	16	28	32	41

Table 2: Removal efficiency at pH 5,5

pH 5,5		[g/L] cellulose			
		6	12	24	36
[mg/L] Li	10	88	46	93	92
	50	79	84	87	90
	100	64	77	83	85
	250	42	60	66	74
	500	22	45	57	65
	1.000	15	31	35	43
	1.500	16	31	36	42

Table 3: Removal efficiency at pH 6

pH 6		[g/L] cellulose			
		6	12	24	36
[mg/L] Li	10	79	47	92	92
	50	81	85	90	92
	100	65	79	84	86
	250	43	62	68	75
	500	28	47	54	67
	1.000	18	31	38	41
	1.500	16	24	39	39

Table 4: Removal efficiency at pH 7

pH 7		[g/L] cellulose			
		6	12	24	36
[mg/L] Li	10	83	85	85	85
	50	74	79	82	83
	100	64	73	78	82
	250	41	47	64	69
	500	36	45	57	66
	1.000	16	17	19	35
	1.500	12	92	31	40

Conclusion and discussion

Experimental results show that lithium concentration and dose of phosphorylated cellulose strongly affect removal efficiency, while pH changes between 5 and 7 have minor impact. Higher cellulose doses (24 and 36 g/L) work best, especially at lower lithium concentrations (10-100 mg/L). Phosphorylated cellulose is effective and selective for lithium, offering rapid removal with a renewable base. However, its synthesis involves hazardous chemicals, limiting environmental benefits. This motivates focus on lithium desorption and sorbent regeneration, enabling sustainable lithium recovery and resource reuse.

Bibliography

1. XIAODONG, S. and V. ISHCENKO, Environmental Impact Analysis of Waste Lithium-Ion Battery Cathode Recycling. Journal of Ecological Engineering, 2024. 25: p. 352–358.
2. BOLAN, N., et al., From mine to mind and mobiles – Lithium contamination and its risk management. Environmental Pollution, 2021. 290: p. 118067.
3. RECEPOĞLU, Y. and A. YUKSEL, Synthesis, Characterization and Adsorption Studies of Phosphorylated Cellulose for the Recovery of Lithium from Aqueous Solutions. Cellulose Chemistry and Technology, 2021. 55: p. 385–401.
4. ABUALNAJA, M.M., et al., Optimizing cellulose nanofiber composite for Co²⁺ ions recovery from lithium-ion battery wastes and removal from wastewater: A green environmental solution. Journal of Water Process Engineering, 2024. 57: p. 104621.

TISK KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ NA BÁZI MOC S PŘÍDAVKEM ODPADNÍHO POPELA Z ELEKTRÁRNY

Daniel Adamus, doc. Ing. Michael Pohořelý, Ph.D., prof. Ing. Ondřej Jankovský, Ph.D.

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

Klíčová slova: MOC; popílek; 3D tisk; kompozitní materiály; cirkulární ekonomika

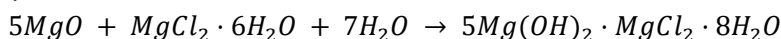
Úvod

V současné době celosvětově roste zájem o efektivní využití průmyslového odpadu v konstrukčních materiálech. Hlavním cílem tohoto trendu je snížit environmentální zátěž spojenou s hromaděním odpadních látek a těžbou primárních surovin a zároveň zlepšit, nebo alespoň zachovat, vlastnosti finálních stavebních produktů. Jednou z perspektivních cest je integrace druhotných surovin do moderních výrobních procesů, jako je aditivní výroba (3D tisk).

Tato studie se zabývá vývojem a charakterizací nových kompozitních materiálů na bázi hořečnatého cementu (MOC – Magnesium Oxychloride Cement). Tento typ pojiva je zkoumán pro svou kompatibilitu s různými plnivý. Konkrétně se práce zaměřuje na využití odpadního popela z elektrárny jako plniva a na zpracování výsledné směsi metodou 3D tisku. Cílem je ověřit, zda lze tento odpadní materiál efektivně využít pro tvorbu stabilních a tisknutelných stavebních prvků.

Použité metody

Pro experimentální část byl jako klíčová surovina zvolen odpadní popílek z elektrárny spalující biomasu. Před samotnou přípravou kompozitních směsí musel být tento materiál detailně charakterizován, aby bylo možné predikovat jeho chování v matrici cementu. K tomuto účelu byla využita řada analytických metod. Distribuce velikosti částic byla stanovena metodou laserové difrakce (LD). Fázové složení krystalických podílů bylo určeno pomocí rentgenové difrakce (XRD) a prvkové složení bylo analyzováno pomocí rentgenové fluorescence (XRF). Morfologie částic a detailní prvková mapa byly zkoumány pomocí rastrovací elektronové mikroskopie s energiově disperzní spektroskopií (SEM/EDS), doplněné o snímky z optického mikroskopu.



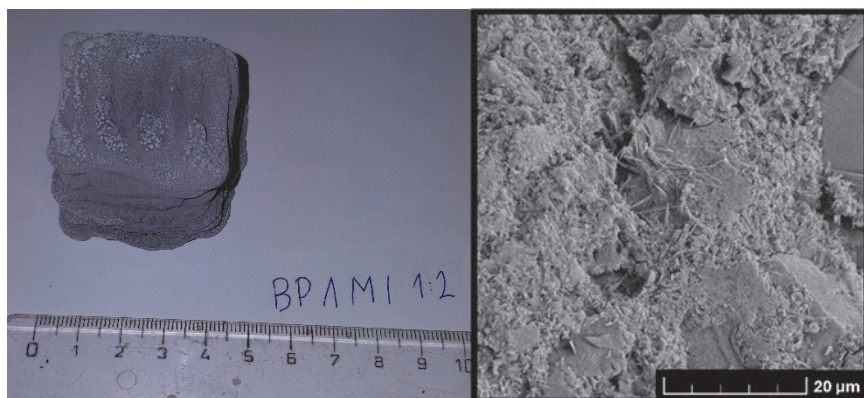
Rovnice 1: Chemická reakce vzniku pojivové fáze 5

Následně byla připravena experimentální směs hořečnatého cementu (MOC) s definovaným přídatkem charakterizovaného popílku v hmotnostním poměru 1:2 vůči navážce MgO (označení BP1MI). Pro porovnání a referenci vlastností se souběžně zkouší také kombinace MOC se standardním pískem. Hlavním technologickým testem byl manuální 3D tisk připravené směsi, který sloužil k prvotnímu ověření extrudovatelnosti a schopnosti materiálu držet tvar po vytlačení. Na vytištěných a vytvrzených vzorcích byly opět provedeny analýzy XRD, XRF a SEM/EDS pro ověření finálního fázového a prvkového složení a pro studium distribuce popílku v kompozitní matrici.

Výsledky

Analýza vstupního odpadního popílku odhalila jeho složité chemické složení. Díky provedeným měřením (XRF) bylo zjištěno, že dominantními složkami popílku jsou oxid křemičitý (27,9 hm. %) a oxid vápenatý (22,2 hm. %), doprovázené menším podílem oxidů hliníku, draslíku a hořčíku (viz Tabulka 1). Analýza velikosti částic (LD) ukázala, že se jedná o jemnozrnný materiál se střední velikostí částic $D_x(50) = 28,8 \mu m$, což má významný vliv na reologii tiskové směsi. Tyto prvky jsou typické pro produkty spalování uhlí a naznačují potenciál pro pucolánové reakce nebo funkci inertního plniva.

V připravené kompozitní směsi na bázi MOC má dle očekávání majoritní zastoupení hořčík (Mg), který tvoří základ pojivové fáze. Zkušební tisk prokázal, že materiál je možné extrudovat, nicméně pro dosažení kontinuálního a precizního 3D tisku je nutná úprava reologie. Na základě prvních poznatků byla proto zahájena optimalizace složení směsi. Hlavním cílem této optimalizace je dosažení lepší tisknutelnosti (vhodná viskozita a thixotropie) a konzistence materiálu, aby nedocházelo k deformaci spodních vrstev tisku.



Obr. 1: Kompozitní materiál BP1MI (MOC + popílek, poměr 1:2). Vlevo: Makroskopický pohled na manuálně vytištěný objekt s patrným vrstvením. Vpravo: Snímek mikrostruktury (SEM) zobrazující interakci částic popílku s matricí cementu

Tabulka 1: Charakteristika zpracovávaných vzorků (popílek – BP1)

Složka	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂
[hm. %]	27,9	22,2	6,6	5,9	4,8	4,5	4,4	4,0	1,8	0,9

Tabulka 2: Charakteristika zpracovávaných vzorků (kompozit – BP1MI)

Složka	MgO	Cl	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃
[hm. %]	58,4	13,4	10,5	8,0	2,9	2,2	1,6	0,9

Závěry a diskuse

Předložená studie přispívá k pochopení možností využití průmyslového odpadu, konkrétně elektrárenského popílku z biomasy, v 3D tisknutelných kompozitech na bázi hořečnatého cementu. Vstupní analýzy potvrdily vhodné chemické složení popílku pro inkorporaci do stavebních hmot.

Dosavadní experimenty s manuálním tiskem ukázaly proveditelnost tohoto konceptu, avšak také odhalily potřebu další optimalizace. Další práce bude proto přímo zaměřena na zlepšení konzistence směsi a dosažení stabilních, geometricky přesných tisknutelných objektů. Nedílnou součástí navazujícího výzkumu bude detailní charakterizace mechanických vlastností (pevnost v tlaku a tahu za ohybu) finálních vytvrzených vzorků, což je klíčové pro posouzení jejich reálné aplikovatelnosti ve stavebnictví. Výsledky rozšiřují znalosti o perspektivních materiálech pro udržitelné aplikace a cirkulární ekonomiku.

Literatura

1. LAUERMANNOVÁ, Anna-Marie; JIŘÍČKOVÁ, Adéla; ZÁLESKÁ, Martina; PAVLÍKOVÁ, Milena; PIVÁK, Adam; JANKOVSKÝ, Ondřej a PAVLÍK, Zbyšek. Nanoscale modification of MOC-based composites: the influence of alumina nanosheets on the microstructure and material properties. *Materials Advances* [online]. 2025, roč. 6, s. 3817–3827 [cit. 2025-11-18]. DOI: 10.1039/D5MA00094G.
2. JIŘÍČKOVÁ, Adéla; LOJKA, Michal; LAUERMANNOVÁ, Anna-Marie; ANTONČÍK, Filip; SEDMIDUBSKÝ, David; PAVLÍKOVÁ, Milena; ZÁLESKÁ, Martina; PAVLÍK, Zbyšek a JANKOVSKÝ, Ondřej. Synthesis, Structure, and Thermal Stability of Magnesium Oxychloride 5Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O. *Applied Sciences* [online]. 2020, roč. 10, č. 5, čl. 1683 [cit. 2025-11-18]. DOI: 10.3390/app10051683.

KOROZE OCELÍ KOTLE BLOKU 6 ELEKTRÁRNY LEDVICE

Bc. Eva Bažantová, Ing. Richard Seydl, Ph.D.

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

Klíčová slova: koroze; výparník; ekonomizér; epitaktická vrstva; elektrochemické moření; hmotnostní úbytek; Clarkův roztok

Úvod

Blok 6 na elektrárně Ledvice je naším nejmodernějším hnědouhelným blokem, pracujícím s nadkritickými parametry páry. Koroze v kotli bloku 6 ovlivňuje zejména prostup tepla a životnost konstrukčních ocelí. Tato práce se zabývá korozí v trubkách ekonomizéru a výparníku ze strany vody (vnitřní strana trubky). Zatímco v ekonomizéru se nachází tlaková voda (315 °C a 30 MPa) ve výparníku již dochází k překročení kritického bodu vody a vzniká voda superkritická (460 °C a 29,6 MPa). Testovanými oceli jsou 16Mo3 (ekonomizér), 13CrMo4-5 (výparník) a T24 (výparník).

Cílem této práce je určit hmotnost korozního oxidického produktu na vnitřní trubky příslušné oceli. U ekonomizéru byl rovněž určen i koeficient prostupu tepla a jeho ovlivnění korozí [1].

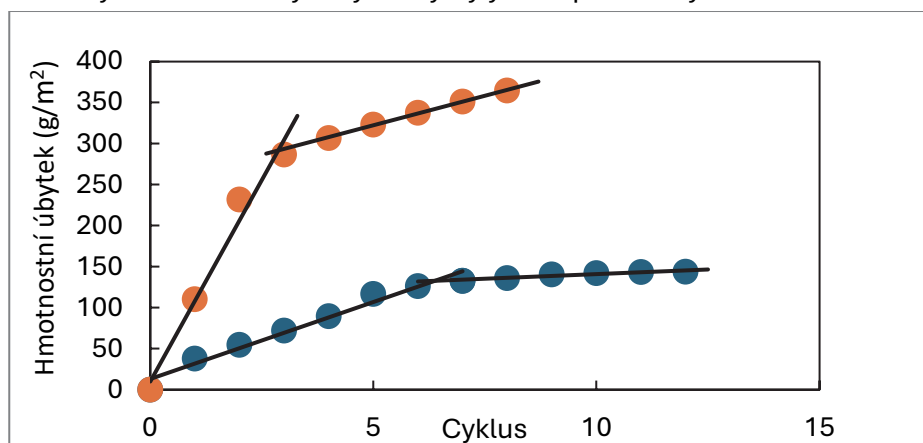
Použité metody

Elektrochemické moření – vzorek oceli je zapojen jako katoda k vnějšímu zdroji el. proudu. Jako elektrolyt je použit roztok hydrogencitrátu amonného. Vzorek je katodicky chráněn proti korozi a nedochází výrazně k jeho rozpouštění. U povrchu vzorku dochází k tvorbě vodíku z elektrolytu, který uvolňuje z povrchu vzorku vnější epitaktickou korozní vrstvu. Hmotnost vzorku s ubývající korozní vrstvou postupně klesá a je graficky zaznamenávána. Nakonec je z grafu určen hmotnostní úbytek, který odpovídá hmotnosti korozního produktu [2].

Výsledky

U vzorků výše uvedených ocelí byla vždy během moření po časovém intervalu 20 minut zaznamenána změna hmotnosti až do ustálení. Změna hmotnosti byla zaznamenána do grafu. Strmější část v grafu odpovídá odlučování epitaktické korozní vrstvy. Pozvolná část odpovídá pomalému rozpouštění vnitřní topotaktické korozní vrstvy. Následuje proložení obou částí přímkou a z rovnic těchto přímek je spočítán jejich průsečík, který odpovídá hmotnosti korozního produktu – tzv. hmotnostní úbytek.

Vzorek oceli 13CrMo4-5 byl zároveň mořen v Clarkově roztoku (20 g/l Sb_2O_3 , 50 g/l SnCl_2 v 38% HCl). Hmotnostní úbytek získaný mořením v Clarkově roztoku byl výrazně vyšší než při elektrochemickém moření, neboť docházelo k výraznějšímu rozpouštění samotné oceli – obrázek 1. Více vypovídající je proto hodnota získaná během elektrochemického moření. Hodnoty získaných hmotnostních úbytků jsou uvedeny v tabulce 1. Tyto výsledky byly také porovnány s klasifikační tabulkou nánosů v energetice.



Obr. 1: Porovnání moření oceli 13CrMo4-5 v Clarkově roztoku (oranžová) a elektrochemicky (modrá)

Tabulka 1: Výsledná hmotnost korozního produktu a její porovnání s klasifikační tabulkou

Ekonomizér 16 Mo3		Hmotnostní úbytek (g/m ²)			
Přivrácená strana 1		65,66			
Přivrácená strana 2		56,47			
Odvrácená strana 1		57,81			
Odvrácená strana 2		66,73			
Výparník T24					
Přivrácená strana		144,55			
Odvrácená strana		124,23			
Výparník 13 CrMo4-5					
Přivrácená strana		132,72			
Odvrácená strana		291,59			

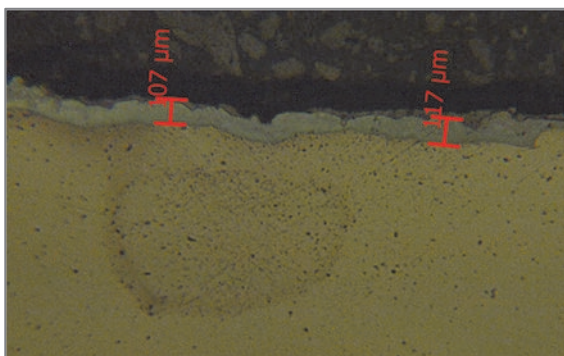
Hmotnost nánosů (g/m ²)	Klasifikace/Diagnostika			
	A	B	C	D a E
Výparníky a varné systémy	< 50	50–100	100–230	> 230 nebo defekt trubky vlivem přehřátí
Ekonomizér	< 50	50–100	100–230	> 230 nebo defekt trubky vlivem přehřátí

U vzorku oceli ekonomizéru byla pod stereomikroskopem změřena šířka korozní vrstvy – viz obrázek 2. Na základě zjištěné šířky vrstvy bylo možné vypočítat koeficient prostupu tepla pro ekonomizér. Pro ekonomizér bez koroze je koeficient prostupu tepla: $U = \frac{Q}{A \cdot \Delta T_{lm}} = 2530,45 \text{ W/m}^2\text{K}$.

S korozí: kde δ_k je šířka korozní vrstvy a λ_k je měrná tepelná vodivost korozní vrstvy.

$$\frac{1}{U_2} = \frac{1}{U} + \frac{\delta_k}{\lambda_k}$$

$$U_2 = 2333,61 \text{ W/ m}^2\text{K}$$



Obr. 2: Šířka korozní vrstvy na oceli 16Mo3

Závěr

Ze zjištěných hodnot hmotnostního úbytku vyplývá, že prostup tepla je u ekonomizéru ovlivněn minimálně, čemuž odpovídá i hodnota koeficientu prostupu tepla. U ocelí ve výparnících byly zjištěny vyšší nánosy korozní vrstvy, které mají vliv na prostup tepla i životnost ocelí.

Literatura

1. Informační centrum Elektrárny Ledvice Elektrárna Ledvice. Skupina ČEZ. <https://www.cez.cz/cs/o-cez/vyrobní-zdroje/uhelne-elektrarny-a-teplarny/uhelne-elektrarny-a-teplarny-cez-v-cr/elektrarna-ledvice-58177>.
2. ČSN ISO 8407. Koroze kovů a slitin – Odstraňování korozních produktů ze vzorků podrobených korozním zkouškám. 2021.

VLASTNOSTI SUPERKRITICKÉ VODY ZA RŮZNÝCH PODMÍNEK

Vojtěch Berka, doc. RNDr. Petr Sajdl, CSc.

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

Klíčová slova: superkritická voda; hustota; kritický bod; tepelná kapacita; koroze

Úvod

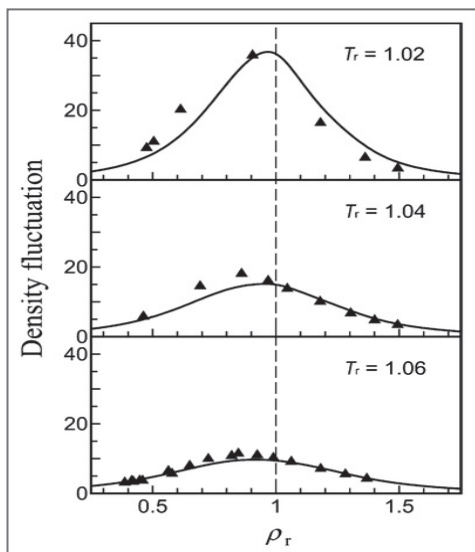
Vlastnosti vody se mění napříč jejími skupenstvími díky změně tlaku a teploty. Pokud postupně budeme zvyšovat teplotu na 374 °C a tlak na 22,064 MPa začnou se molekuly vody v kapalně fázi víc a víc chvět a roztahovat se, až se mezery mezi molekulami v kapalně fázi zvětší natolik, že se plynná fáze smísí s kapalnou, meniskus vody zmizí a dostaneme homogenní směs nazvanou superkritická kapalina. Bod kdy se tento jev nastane se nazývá kritický bod. Ve vodě v superkritickém stavu se objevují nové zajímavé fyzikální a chemické vlastnosti. Například se dokáže difundovat jako plyn a rozpouštět v sobě látky jako kapalina zároveň. Z chemického hlediska superkritická voda změní polaritu a je schopna fungovat jako organické rozpouštědlo. Také má jiné korozní účinky než voda ve stavu podkritickém, což stěžuje její dlouhodobé používání. Její vlastnosti se nadále mění a stupňují při dalším zvyšování tlaku a teploty. Aplikace superkritické vody v energetice, konkrétněji v jaderných reaktorech IV. generace nabízejí výhody z hlediska jednoduššího designu, možnosti menšího objemu a vyšší tepelnou efektivitu, což generuje snahu najít ideální materiál a podmínky pro co největší zmírnění koroze materiálu.

Použité metody

Pro práci byly použity převážně vědecké články z mezinárodního fóra Science Direct. Umělá inteligence nebyla při shromažďování dat použita.

Výsledky

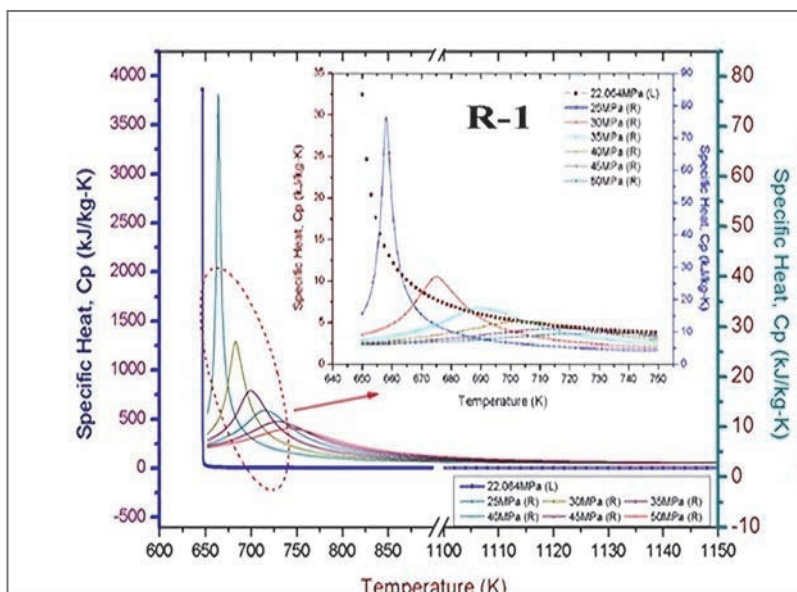
Jednou z nejzajímavějších vlastností superkritické vody jsou fluktuace hustoty v kritickém bodě. Při dosažení kritických podmínek teploty 647,1 K a tlaku 22,06 MPa se ukázalo, že molekuly vody vytvářejí místa s nehomogenní hustotou, které připomínají kapalnou fázi s hustotou až 1,5 g·cm⁻³ a plynnou fázi s hustotou až 0,1 g·cm⁻³. Tato místa (clustery) jsou zapříčiněny mizením vodíkových můstků, které propojují vodu v kapalně fázi. Čím se za konstantního tlaku teplota zvětšuje, tím se fluktuace hustoty zmírňuje. Dál od kritického bodu kolem teploty 690 K se hustota ustaluje, díky kompletnímu vymizení vodíkových můstků a je závislá na teplotě a tlaku, přičemž klesá. Nehomogenní hustota u kritického bodu vody je spojována se zvýšenou reaktivitou a korozivitou.



Obr. 1: Graf závislosti fluktuace hustoty na hustotě [1]

Graf na Obr. 1 popisuje fluktuace hustoty na hustotě kolem kritického bodu vody, $\rho_r=1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $T_r=1,02 \cong 660 \text{ K}$, $T_r=1,04 \cong 673 \text{ K}$, $T_r=1,06 \cong 686 \text{ K}$ za tlaku 22,06 MPa.

Další zajímavou vlastností pro energetiku je změna tepelné kapacity závislé na teplotě a tlaku. Při teplotách blízkých kritické teplotě má voda vysokou měrnou kapacitu, v kritickém bodě dosahuje teplotní závislost tepelné kapacity maxima. To souvisí se změnou skupenství tekutiny v tomto bodě. Množství tepla potřebné k ohřátí 1 kg vody o 1°C (1 K) je v tomto bodě maximální, což určuje její výborné teplosměnné vlastnosti a výbornou chladicí charakteristiku. Se zvyšujícím se tlakem se pík tepelné kapacity posouvá k vyšší teplotě, ale hodnoty nejsou tak vysoké jako kolem kritického bodu.



Obr. 2: Graf závislosti tepelné konstanty na teplotě za různých tlaků [2]

Na Obr. 2 se na ose x nachází teplota, na levé ose y se nachází stupnice pro teoretickou tepelnou kapacitu v kritickém bodě, na pravé ose y se nachází tepelná kapacita pro 25 MPa, ve zvětšeném okénku se na pravé ose y nachází tepelná kapacita pro 25 MPa a na levé ose y pro zbytek tlaků.

Již zmiňovaná korozivita je schopnost vody narušovat materiály fyzikálně chemickými reakcemi. Se vzrůstající teplotou roste korozní rychlost. V kritickém bodě je hodnota nejvyšší a následně kvůli poklesu dielektrické konstanty z hodnoty 82 na hodnotu 2,6, začne korozní rychlost klesat. Za kritickým bodem, ale stále ke korozi dochází především mezi zrny kovu, kde se nachází legující prvky. Nejslibnější legující prvky ocelí jsou chrom a nikl. Chrom tvoří ochranné oxidy na povrchu a nikl brání průchodu iontů vody hlouběji do slitiny.

Závěry a diskuse

Superkritická voda je zajímavá svým rozmanitým chováním. Její využití je podobného charakteru. Používá se jako extrakční a oxidační činidlo, při zplyňování, nebo jako již zmíněné chladivo v energetice. Detailní znalost vlastností superkritické vody umožní lepší interpretaci chování kovových materiálů za těchto podmínek a posouvá nás blíž k jaderným reaktorům IV. generace.

Literatura

1. YOSHIDA N, MATSUGAMI M, HARANO Y, NISHIKAWA K, HIRAFU F. Structure and Properties of Supercritical Water: Experimental and Theoretical Characterizations. *J.* 2021; 4(4):698-726. <https://doi.org/10.3390/j4040049>.
2. ABHINAV K., ASIPTSOV Y., AYAZ A., ASHISH A., VISHNU S., RAVI K., SEEPANA P., V., I. VELKIN; Thermal conductivity and specific heat of supercritical water. *AIP Conf. Proc.* 7 May 2025; 3185 (1): 020089.
3. ZYCHOVA M., M.RUZICKOVA, J. MACAK, V. JANDA, Properties and Utilization of Supercritical Water. *Chemicke Listy*, 2013. 107 p. 126-135.
4. KAJIMOTO O.; Solvation in Supercritical Fluids: Its Effects on Energy Transfer and Chemical Reactions; *Chemical Reviews* 1999 99 (2), 355-390 DOI: 10.1021/cr970031l.

OPTIMALIZACE A ZPŘESNĚNÍ ZAŘÍZENÍ PRO ŘÍZENÍ VELMI NÍZKÝCH KONCENTRACÍ ROZPUŠTĚNÉHO KYSLÍKU VE VODNÝCH ROZTOCÍCH

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

Ústav energetiky; email: bernadj@vscht.cz

Klíčová slova: kyslík; argon; rozpustnost; difúze; koroze

Úvod

Při některých experimentech zaměřených na studium korozního chování materiálů je nezbytné nejen měřit, nýbrž i aktivně regulovat množství kyslíku v systému. Stávající metody regulace bývají ekonomicky náročné, nedostatečně přesné nebo vyžadují značné pracovní a časové náklady pro úspěšnou aplikaci.

V předchozím příspěvku jsme navrhli, sestavili a otestovali prototyp zařízení schopného tento úkol splnit s uspokojivými přesnostmi. Testy potvrdily, že navržené řešení bylo schopné regulovat koncentraci rozpuštěného kyslíku v zásobním rezervoáru dle předpokladů. Současně však demonstrovaly, že prototyp zařízení trpěl značnou řadou nedostatků, jež bylo třeba adresovat. Tématem této práce tedy bylo identifikovat příčiny těchto vad, provést potřebné korekce a současně dále testovat a optimalizovat zařízení.

Použité metody

Zařízení sestává ze záložního zdroje CyberPower Backup Utility UPS 650VA/360W, oxymetru Orbisphere 410/K/W1C00000 se sondou Orbisphere K1100-S00, silikonové difúzní membrány ve tvaru válce, zásobní tlakové láhve s argonem 4.6 osazené regulačním ventilem, zásobního rezervoáru o objemu 15 l (roztok 12 l, směs plynů 3 l), stojanu rezervoáru, magnetické míchačky, válcového magnetického míchadla, 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, SSR, slot a zápisník na SD kartu, RTC hodiny) a soustavy dvou elektrických ventilů Bürkert 255-A-VAG1/2.

Zařízení funguje na principu Henryho zákona [1] – koncentraci rozpuštěného kyslíku reguluje tvorbou dynamické rovnováhy plynů pomocí probublávání rezervoáru argonem a stálým přírůstkem kyslíku difúzí skrze silikonovou membránu. Intervaly a dobu probublávání ovládá PID regulátor [2], který tyto hodnoty vypočítává z hodnot naměřených oxymetrem. Zařízení současně naměřená data zaznamenává na SD kartu pro následnou interpretaci.

Výsledky

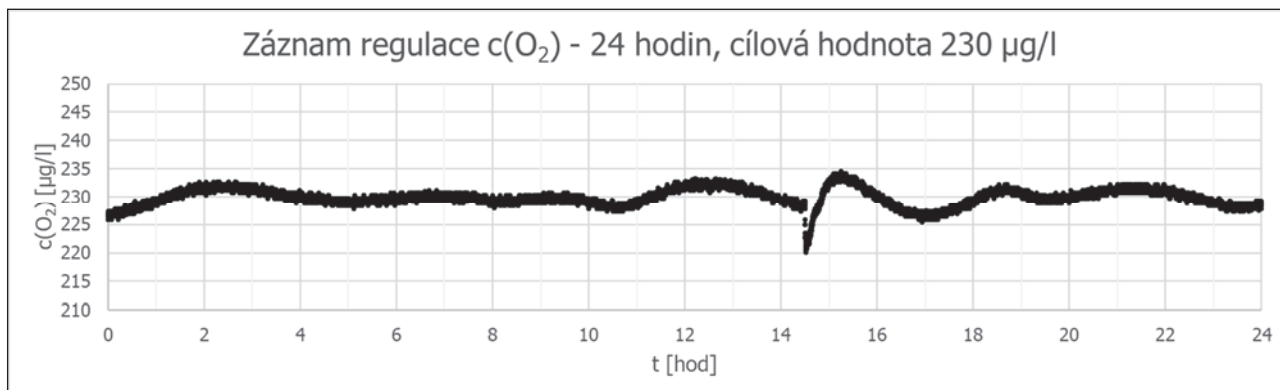
Byla provedena optimalizace hardwaru, která úspěšně eliminovala příčinu nestability zařízení. Současně bylo zařízení rozšířeno o systém míchání, čímž došlo k výraznému snížení latence měřených hodnot. To umožnilo zkrácení doby cyklů probublávání, což vedlo k značnému zpřesnění regulace koncentrací rozpuštěného kyslíku. K zařízení byl dále připojen záložní zdroj, který systém chrání před nestabilitou napětí v síti a současně jej chrání před velice krátkými (několik sekund trvajících) výpadky proudu.

Došlo k pokroku ve vývoji a aplikaci simulačního programu zařízení pro podporu optimalizace konstant PID regulátoru.

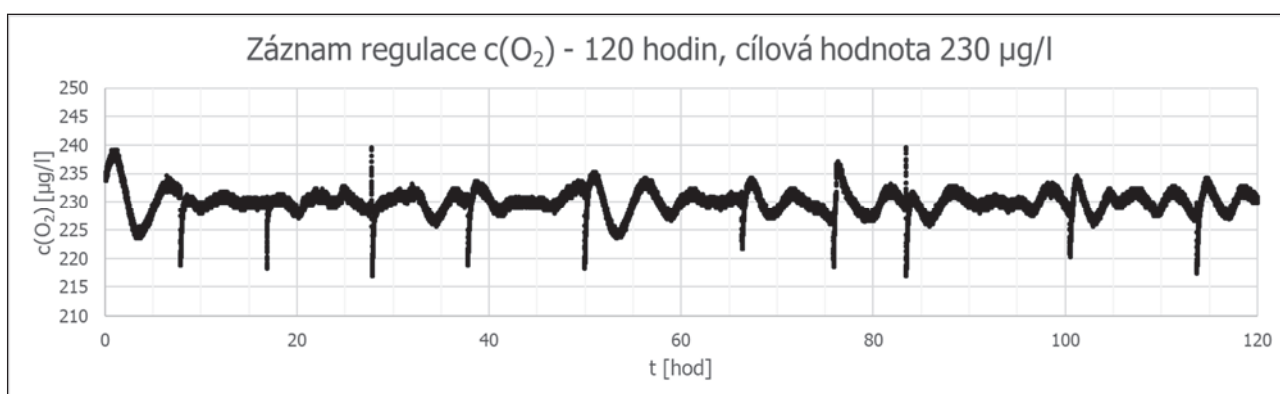
Dále byl optimalizován a zdokonalen software zařízení. Tím došlo k dalšímu zpřesnění ovládání hodnot a eliminaci některých rušivých událostí. Také tak byla zlepšena přístupnost a jednoduchost použití samotného zařízení. Konečně tím bylo dosaženo výrazného snížení spotřeby argonu (dle požadované hodnoty koncentrace rozpuštěného kyslíku až několikanásobného) a tak dalšímu snížení nákladů na provoz zařízení.

V průběhu všech pracovních úkonů byly zároveň laděny a optimalizovány konstanty PID regulátoru. Přiblížili jsme se tak ke stanovení optimálních hodnot těchto parametrů pro současnou aparaturu.

Byla identifikována anomálie měření (viz Obr. 1), jejíž přesná příčina není známa. Předpokládáme, že je způsobena závadou oxymetru, nebo bublinkami plynu procházejících sondou.



Obr. 1: 24hodinový záznam regulace s patrnou anomálií měření



Obr. 2: 120hodinový záznam regulace

Závěry a diskuse

Zařízení bylo zdokonaleno a optimalizováno – došlo k odstranění jeho hlavních nedostatků a k dlouhodobému testování stability. Bylo prokázáno, že stabilita již dosahuje požadovaných úrovní (téměř dva měsíce nepřetržitého provozu bez odstávky způsobené technickým problémem) a zařízení trvale vykonává svou funkci dle předpokladů. Systém míchání umožnil změnu softwaru, která dále vedla ke zvýšení přesnosti regulace. Další úpravy softwaru zjednodušily provoz zařízení a snížily finanční náklady jeho provozu. Předřazení záložního zdroje zařízení chrání před výkyvy napětí v síti a krátkými výpadky proudu, které by jej jinak odstavily z provozu.

Po všech těchto úpravách je zařízení připraveno pro aplikaci při přípravě vodných roztoků s řízeným obsahem rozpuštěného kyslíku pro dlouhodobé korozní experimenty.

V budoucnosti je plánováno identifikovat a odstranit příčinu anomálie měření, vyměnit elektrické ventily zařízení, dále zdokonalit program zařízení, pokročit v optimalizaci parametrů PID regulátoru a sladit simulační program se skutečným zařízením. Současně se uvažuje o rozšíření systému o průtokoměr argonu, možnost naprogramovat změnu gradientu koncentrace v časovém toku a přidání uživatelského rozhraní pro jednodušší volbu cílové koncentrace a možnost aplikace zařízení při regulaci koncentrace jiných plynů ve vodných roztocích.

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.

CHARAKTERIZACE KOROZNÍCH VRSTEV NA SLITINÁCH ZIRKONIA

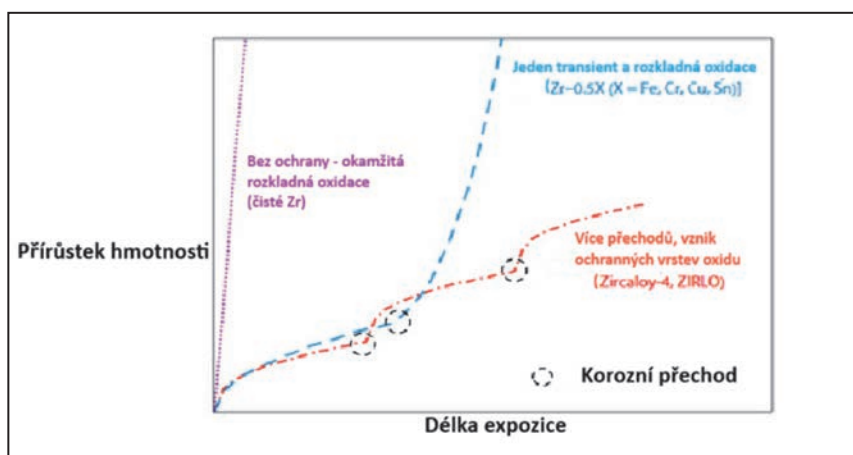
Bc. Karolina Česneková, prof. Ing. Jan Macák, CSc.

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

Klíčová slova: koroze; zirkoniové slitiny; oxidace; palivové pokrytí; EIS spektroskopie

Úvod

Zirkoniové slitiny, zejména typů Zr-Sn-Nb a Zr-Nb, patří k hlavním konstrukčním materiálům používaným v jaderné energetice pro obaly palivových proutků díky jejich nízkému účinnému průřezu pro zachyt neutronů a vysoké korozní odolnosti. Předložená práce se zaměřuje na studium vývoje oxidických a korozních vrstev vznikajících na vzorcích těchto slitin při dlouhodobé expozici v autoklávu simulující tlak a teplotu v prostředí jaderného reaktoru (3–294 dní). Hlavní experimentální metodou byla elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS), pomocí které byly sledovány změny přenosových vlastností oxidických vrstev v závislosti na době oxidace. Získaná data umožnila vyhodnotit souvislost mezi rezistivitou, dielektrickou konstantou a tloušťkou oxidační bariéry v závislosti na době expozice. Výsledky mohou přispět k hlubšímu porozumění mechanismům korozní degradace zirkoniových slitin zejména v průběhu kinetického transientu, ke kterému ve vysokoteplotním prostředí dochází u všech typů Zr slitin. V důsledku mohou být využity při optimalizaci složení a tepelného zpracování materiálů pro vývoj pokročilých palivových obalů typu ATF (Accident-Tolerant Fuels).



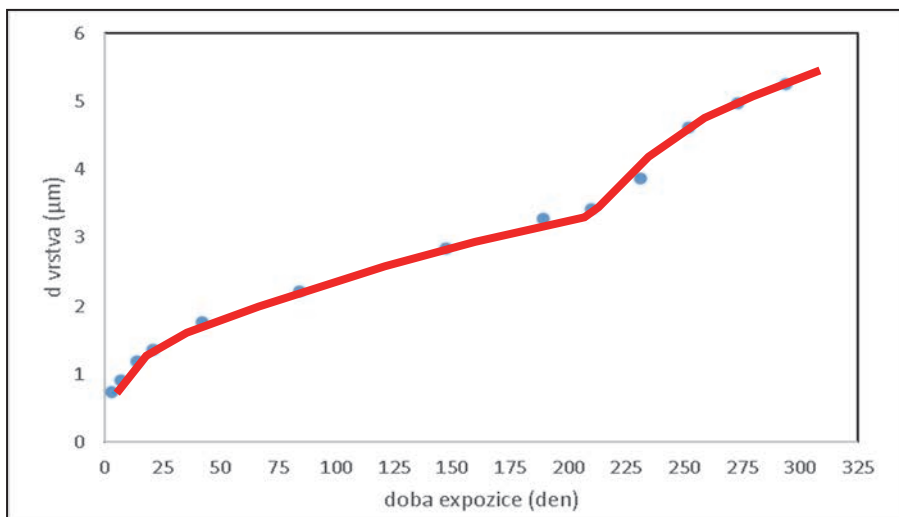
Obr. 1: Závislost přírůstku hmotnosti vzorku na délce expozice v podmínkách reaktoru

Použité metody

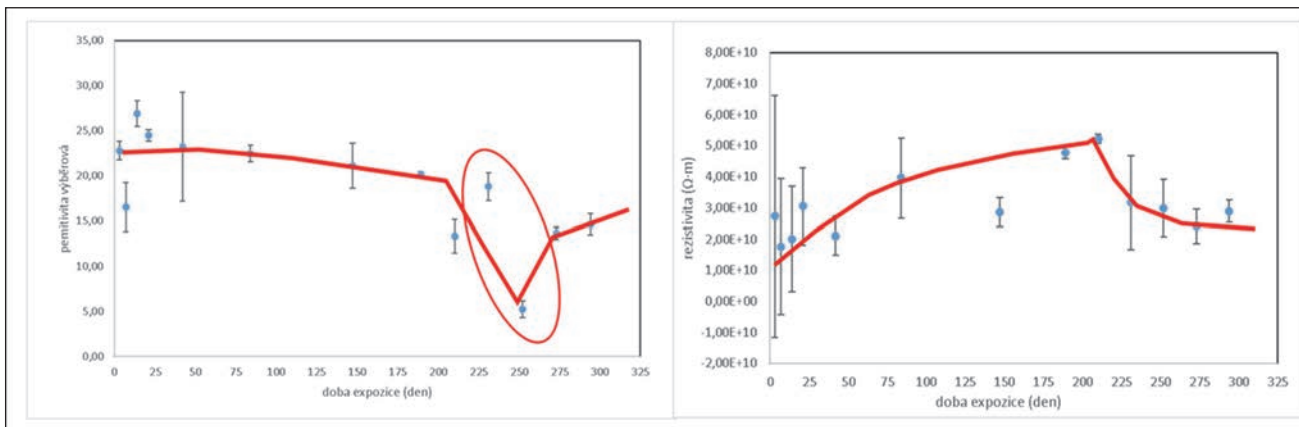
Vzorky Zr slitin byly měřeny pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie v rozmezí frekvencí 1 MHz-100 Hz. Sestavena byla tři-elektrodová cela a jako elektrolyt použit 1M K₂SO₄. Opakovaně bylo měřeno 19 vzorků v předexpozici v autoklávu s teplotou 360 °C a tlakem 19 MPa. Měření byla statisticky vyhodnocena a zpracována metodou ekvivalentních obvodových modelů neboli ECM. Z dat byla poté vypočtena rezistivita a relativní permitivita.

Výsledky

Měření byla statisticky vyhodnocena a zpracována, následně byla zanesena do grafů, ze kterých lze vyčíst změny a trendy v závislosti na délce expozice.



Obr. 2: Závislost tloušťky vrstvy oxidu na délce expozice



Obr. 3: Závislost rezistivity na délce expozice (vpravo) a závislost relativní permitivity na délce expozice (vlevo)

Závěry a diskuse

Z průběhu závislosti rezistivity a relativní permitivity na délce expozice, lze vyčíst jistý trend, kdy v obou případech, v období 230 dnů dochází k jejich značnému poklesu a následně opět k nárůstu. To může znamenat, že v této oblasti se pravděpodobně vyskytuje korozní přechod nebo transient a zásadně se mění poté vlastnosti slitiny. Poté po další delší expozici vzniká další vrstva oxidu, a to tyto parametry opět ovlivňuje. Vrstva oxidu také v čase expozice narůstá. Do budoucna jsou plánována další měření jiných slitin Zr vystavených obdobným i jiných podmínkách.

Literatura

1. BANERJEE, S. Nuclear Applications: Zirconium Alloys. 2001; pp 6287-6299.
2. SHOESMITH, D. W.; ZAGIDULIN, D. The corrosion of zirconium under deep geologic repository conditions. Journal of Nuclear Materials 2011, 418 (1-3), 292-306. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.07.028.
3. KAUSOVÁ, A.; MACÁK, J.; NOVÁK, M. Ex-situ characterization of pre- and post-transient specimens of Zr1Nb alloys. Koroze a ochrana materialu 2015, 59 (1), 19-23. DOI: 10.1515/kom-2015-0008.

KYSLÍKOVÉ SENZORY V OLOVEM CHLAZENÝCH REAKTORECH

Bc. Irina Episheva, Ing. Mariana Arnoult Růžicková, Ph.D.

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

Klíčová slova: tekuté kovy; olovo; kyslíkové senzory; EIS; YSZ elektrolyt

Úvod

Kapalné olovo je perspektivním chladivem pro rychlé reaktory typu LFR, ale působí silně korozivně. Korozí oceli lze omezit udržením vhodné koncentrace rozpuštěného kyslíku, který podporuje vznik ochranné oxidické dvouvrstvy (Fe_3O_4 a Fe-Cr spinel). Koncentrace však nesmí být příliš vysoká, aby nevznikal PbO kontaminující chladivo. Optimální hodnota se nachází v rozmezí 10^{-6} – 10^{-7} hm. %. Ke sledování kyslíku v olovu se používají pevné elektrochemické senzory založené na rozdílu chemického potenciálu kyslíku. Tato práce shrnuje princip jejich fungování, používané typy referenčních elektrod a možnosti ověřování jejich správné funkce pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie.

Použité metody

Pro vyhodnocení funkce kyslíkových senzorů se využívá metoda elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS), jejíž princip je popsán v následujícím oddíle.

Výsledky

Kyslíkové senzory pro systémy s kapalným olovem pracují na potenciometrickém principu. Senzor obsahuje dvě elektrody – referenční a pracovní – které jsou odděleny pevným elektrolytem vodivým pouze pro ionty kyslíku O^{2-} . Na rozhraní mezi elektrodou a elektrolytem se vždy ustaví chemický potenciál kyslíku odpovídající rovnovážnému parciálnímu tlaku kyslíku v daném prostředí. Rozdíl chemických potenciálů mezi referenční a pracovní elektrodou vytváří elektrické napětí. Podle Nernstovy rovnice (1) je tato hodnota úměrná logaritmu poměru aktivit kyslíku, což umožňuje měřit velmi široký rozsah jeho koncentrací.

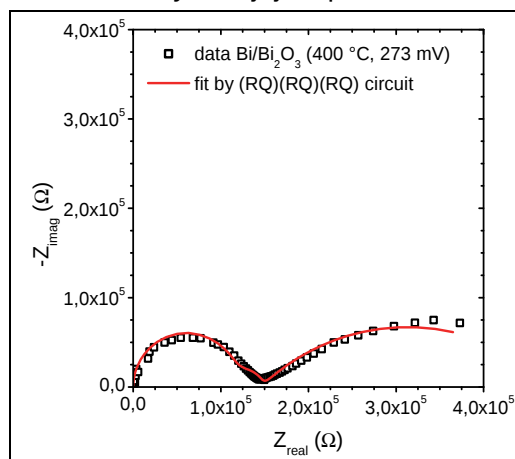
$$E_{th} = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{p_{\text{O}_2}(\text{ref})}{p_{\text{O}_2}(\text{Pb})} \quad (1)$$

Jako materiál pro pevný elektrolyt se používá YSZ (ZrO_2 stabilizovaný Y_2O_3), ve kterém díky přidavku yttria vznikají kyslíkové vakance umožňující rychlý pohyb iontů O^{2-} [1]. Hlavními typy referenčních elektrod jsou:

- Pt–vzduch – zdrojem kyslíku je vzduch a elektrodou platina. Aktivita kyslíku je určena parciálním tlakem kyslíku ve vzduchu, takže referenční hodnota je stabilní a přesná. Platina zároveň katalyzuje reakci redukce kyslíku. Tyto senzory jsou konstrukčně jednoduché, ale vyžadují vyšší minimální provozní teplotu (přibližně 400–500 °C).
- kov/oxid kovu ($\text{Bi/Bi}_2\text{O}_3$, $\text{In/In}_2\text{O}_3$, $\text{Cu/Cu}_2\text{O}$) – referenční aktivita kyslíku je dána rovnováhou mezi kovem a jeho oxidem. Aktivita kyslíku je určena z Gibbsovy energie tvorby příslušného oxidu. Výhodou těchto senzorů je obvykle nižší minimální provozní teplota (přibližně 200–300 °C) [2].

Stabilita a správná funkce senzoru se sleduje pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS), která umožňuje provádět měření přímo in-situ. Základem této metody je měření změny impedance po zavedení velmi malého sinusového napěťového signálu o různých frekvencích, který je přiváděn z pomocné elektrody (CE). Odezvou na tento signál je proudová změna na pracovní elektrodě, kterou je v tomto případě kyslíkový senzor. Pro vyhodnocení impedančního spektra je nutné nahradit reálné probíhající elektrochemické děje vhodným ekvivalentním elektrickým obvodem (pro uvedený systém typicky ve tvaru $(RQ)(RQ)(RQ)$), jehož jednotlivé prvky odpovídají konkrétním fyzikálním parametrům. Prvek R (rezistor) představuje odpor proti přenosu náboje v daném prostředí. Prvek Q (CPE – prvek s konstantní fází) modeluje chování nedokonalého kondenzátoru, který se částečně chová jako odpor a částečně jako kapacita [3]. Kombinace prvků R a Q tvoří tzv. časovou konstantu, která se v Nyquistově diagramu obvykle projevuje jako část jedné půlkružnice. Typické spektrum pro měření kyslíkového senzoru v kapalném olovu je uvedeno na Obr. 1. První časová konstanta odpovídá odporu přenosu náboje skrz zrna pevného elektrolytu a její hodnota by se neměla měnit se změnou koncentrace kyslíku ani po dobu trvání experimentu. Původ druhé odezvy není uspokojivě objasněn, pravděpodobně jde

o vedlejší efekt. Třetí časová konstanta odpovídá přenosu náboje přes rozhraní elektrolyt–kov; s rostoucí koncentrací kyslíku její odpor klesá, což se projevuje zmenšováním průměru příslušné půlkružnice [4].



Obr. 1: Nyquistův diagram měření kyslíkového senzoru typu Bi/Bi₂O₃ v prostředí tekutého olova při 400 °C a potenciálu o hodnotě 273 mV (odpovídá hmotnostní koncentraci rozpuštěného kyslíku cca 2,3·10⁻⁷ %) [4]

Závěry a diskuse

Správná funkce kyslíkových senzorů v prostředí kapalného olova je silně závislá na stabilitě pevného elektrolytu a dodržení provozních podmínek. Nejčastějším problémem bývá prasknutí trubičky z YSZ, ke kterému může dojít při zatuhnutí a následnému roztavení taveniny těžkého kovu. V takovém případě může vést ke zkratování senzoru. Tento stav se na impedančních spektrech projevuje frekvenčně nezávislou odezvou, která se v Nyquistově diagramu zobrazuje jako přímka ležící na ose y (což je charakteristické pro obvody tvořené pouze kondenzátorem). Dalším typickým problémem je pokrytí senzoru oxidy olova (PbO nebo Pb₃O₄), které vznikají při dlouhodobě vysoké koncentraci rozpuštěného kyslíku. Tyto oxidy zvyšují odpor přenosu náboje na rozhraní elektrolyt–kov a půlkružnice odpovídající třetí časové konstantě se zvětší. Naopak při velmi nízké koncentraci kyslíku může docházet k difuzi oxidových aniontů z náplně senzoru do taveniny (kvůli vysokému rozdílu koncentrací), což vede k rychlejší spotřebě kyslíku a zkrácení životnosti senzoru. Negativní vliv má i teplotní šok, způsobený příliš rychlým ponořením nebo vytažením senzoru z taveniny, který může vyvolat vznik mikrotrhlin na povrchu YSZ. Snížení funkčnosti senzoru může být způsobeno také usazeninami korozních zplodin na hladině taveniny, které snižují prostup kyslíku z prostoru nad taveninou. Pokud je senzor takto poškozen, jeho výměna nemusí problém vyřešit, protože k poškození nového senzoru může dojít již při zasunutí do znečištěné nebo přehřáté taveniny [4]. Celkově lze říct, že životnost kyslíkových senzorů je silně ovlivněna teplotním režimem, koncentrací kyslíku a chemickou stabilitou prostředí. Nedodržení vhodných podmínek může vést ke vzniku vad, které se projeví nečitelnými impedančními spektry a znemožní spolehlivé vyhodnocení funkce senzoru.

Literatura

1. BASSINI, S.; ANTONELLI, A.; DI PIAZZA, I.; TARANTINO, M. Oxygen sensors for Heavy Liquid Metal coolants: Calibration and assessment of the minimum reading temperature. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, 486, s. 197 - 205. ISSN 0022-3115. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.01.031>.
2. MANFREDI, Gabriele. Oxygen sensors and electrochemical oxygen pumps for lead alloy cooled nuclear systems. Belgian Nuclear Research Centre; Université libre de Bruxelles, 2017–2018. Dostupné z: https://roma.sckcen.be/ws/portalfiles/portal/5446084/Oxygen_sensors_and_electrochemical_oxygen_pumps_for_lead_alloy_cooled_nuclear_systems.pdf.
3. BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1969, 30, s. 2657–2670. ISSN 0022-3697. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(69\)90049-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(69)90049-0).
4. ROZTOČIL, Petr. Kyslíkové senzory pro HLM – příprava, aplikace, hodnocení. Zpráva č. 12/2025. Řež: Centrum výzkumu Řež s.r.o., 2025.

ANALÝZA PALIV PRO PROVOZ MULTIPALIVOVÝCH KOTLŮ I

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

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

Klíčová slova: multipalivové kotle; TAP; čistírenské kaly; biomasa; separace CO₂

Úvod

Odstup od fosilních paliv v energetickém průmyslu, zejména od uhlí, vytváří potřebu hledat nové a udržitelné zdroje energie. Jednou z perspektivních možností jsou multipalivové kotle využívající technologii fluidního spalování. Jejich významnou předností je schopnost spalovat široké spektrum paliv, mezi které patří například tuhá alternativní paliva (TAP), čistírenské kaly (ČK) či biomasa. Tato paliva pocházejí z obnovitelných zdrojů nebo vznikají z odpadních materiálů, čímž přispívají k rozvoji cirkulární ekonomiky a ke snížení environmentální zátěže.

V rámci projektu TAČR TS02030023 (2025–2030) zaměřeného na provoz multipalivových kotlů s následnou separací CO₂ pomocí membránové technologie je nezbytné detailně znát složení použitých paliv. Tyto informace jsou klíčové pro optimalizaci provozu kotle i návrh čistící trati. Membránová separace je vysoce citlivá na složení a čistotu spalin, zejména na přítomnost těžkých kovů, polokovů a kyselých plynů. Tyto složky mohou negativně ovlivnit účinnost separace i životnost membrán, a proto je nutné zajistit důkladnou předúpravu spalin s cílem jejich odstranění.

Cílem projektu a souvisejícího výzkumu je komplexní analýza všech výše zmíněných typů paliv. Výsledkem bude ucelená charakteristika jednotlivých paliv pocházejících od širokého spektra dodavatelů. Získané poznatky umožní zajistit dlouhodobě stabilní provoz jak kotle, tak i navazující membránové separační jednotky, a tím přispějí k udržitelnosti provozu a k minimalizaci emisí skleníkových plynů.

Použité metody

Při všech analýzách bylo postupováno v souladu s platnými normami pro dané palivo tak, aby byla zajištěna maximální přesnost výsledků a reprodukovatelnost měření. Obsah vody byl stanoven sušením vzorku v laboratorní sušárně při 105 °C do konstantní hmotnosti a následně vypočten z úbytku hmotnosti po vysušení. Obsah popela byl určen žiháním v muflové peci při 550 °C do konstantní hmotnosti. Po vychladnutí byl zbytek popela zvážěn a z úbytku hmotnosti vypočten jeho obsah. Prchavá hořlavina byla stanovena žiháním předem vysušeného vzorku při 900 °C po dobu sedmi minut. Úbytek hmotnosti odpovídal obsahu prchavých složek. Spalné teplo a výhřevnost byly měřeny kalorimetrem IKA C 2000. Vzorek byl spálen v kalorimetrické bombě s přidavkem roztoku NaOH pro zachycení kyselých spalin. Naměřené spalné teplo bylo přepočteno na výhřevnost. Roztok NaOH byl dále využit pro stanovení halogenidových iontů. Každé stanovení, výše specifikované v textu (obsah vody, obsah popela, úbytek hmotnosti a výhřevnost), bylo provedeno šestkrát.

Obsah chloru, fluoru a bromu byl zjištěn z alkalického výplachu iontovou chromatografií po sérii ředění. Počet měření jedenkrát. Výplachy byly slity do jednoho vzorku.

Elementární složení paliva (uhlík, vodík, dusík, síra) bylo stanoveno na přístroji Elementar Vario EL Cube spalováním vzorku v proudu kyslíku a detekcí produktů pomocí tepelně-vodivostního detektoru. Každé stanovení bylo provedeno třikrát.

Obsah rtuti byl měřen na přístroji AMA 254 využívajícím termické uvolnění par rtuti a jejich zachycení na zlatém amalgamátoru s následným měřením pomocí atomové absorpce. U TAP bylo stanovení provedeno desetkrát, u ostatních vzorků pětkrát.

Chemické složení popela bylo analyzováno metodou rentgenové fluorescenční spektrometrie (XRF) za účelem určení zastoupení hlavních oxidů a posouzení kvality zbytkového materiálu.

Nakonec byly stanoveny fyzikální vlastnosti paliva – sypná a setřepaná hmotnost. Sypná hmotnost byla měřena naplněním známého objemu suchého materiálu bez stlačení, setřepaná hmotnost po mírném zhutnění opakovaným poklepem nádoby. Tyto hodnoty vyjadřují hustotu volně sypaného a zhutněného materiálu a poskytují informaci o fyzikálních vlastnostech paliva. Každé stanovení bylo provedeno šestkrát.

Výsledky

Tabulka 1: Přehled vybraných parametrů stanovených u analyzovaných paliv

Sledovaný parametr	Jednotka	TAP září 2025	TAP 2024*	Biomasa I říjen 2025	Biomasa II říjen 2025	ČK 14.10.2025	ČK 3.11.2025
popel, A ^d	% hm.	16,4 ± 1,35	13,9 ± 0,9	7,01 ± 0,582	7,69 ± 0,965	30,6 ± 0,0968	28,7 ± 0,0615
vlhkost, W	% hm.	0,59 ± 0,081	1,15 ± 0,16			9,11 ± 0,0793	8,30 ± 0,100
Q _s ^d	MJ·kg ⁻¹	29,4 ± 0,510	30,5 ± 0,8	18,5 ± 0,190	18,8 ± 0,216	15,0 ± 0,0662	15,7 ± 0,0678
Q _i ^d	MJ·kg ⁻¹	27,4 ± 0,510	28,4 ± 0,8	17,1 ± 0,190	17,5 ± 0,216	13,8 ± 0,0662	14,5 ± 0,0678
C ^d	% hm.	63,6 ± 7,29	65,2 ± 2,3	47,2 ± 0,635	47,2 ± 0,907	34,2 ± 0,462	35,7 ± 0,180
H ^d	% hm.	9,11 ± 2,82	9,70 ± 0,38	6,25 ± 0,141	6,04 ± 0,217	5,26 ± 0,0379	5,52 ± 0,114
N ^d	% hm.	0,293 ± 0,052	0,400 ± 0,052	0,290 ± 0,0574	0,500 ± 0,0379	5,43 ± 0,0872	5,59 ± 0,0143
S ^d	% hm.	0,156 ± 0,058	0,130 ± 0,022	0,030	0,060	0,907 ± 0,0799	0,913 ± 0,0379
Hg ^d	mg·kg ⁻¹	0,168 ± 0,037	0,145 ± 0,039	0,012 ± 0,0027	0,02 ± 0,001	0,514 ± 0,0460	0,482 ± 0,104
Cl ^d	mg·kg ⁻¹	12300	13600 ± 3570	236	183	686	795
F ^d	mg·kg ⁻¹	202	95,7 ± 45,2	21,8	21,9	125	118
Br ^d	mg·kg ⁻¹	156	62,5 ± 37,9	1,98	1,99	118	92,3
Sypná hmotnost nesetřpaná	kg·m ⁻³	440 ± 12				468 ± 6	470 ± 15
Sypná hmotnost setřpaná	kg·m ⁻³	501 ± 10				531 ± 13	537 ± 10

* Průměrná hodnota TAP za rok 2024 použita z mé bakalářské práce Palivo-energetické vlastnosti peletovaného tuhého alternativního paliva, obhájené na Ústav energetiky v roce 2025

Výsledná tabulka zahrnuje porovnání pěti analyzovaných vzorků paliv, přičemž hodnoty byly doplněny o data z bakalářské práce tak, aby bylo možné provést vzájemné srovnání vzorků stejného typu paliva. Obsah vlhkosti u biomasy nebylo možné stanovit vzhledem k tomu, že vzorek byl převzatý v analytickém stavu, nikoliv v původním stavu.

Závěr

Z provedených analýz je zřejmé, že paliva stejného typu mají velmi podobné, často téměř totožné vlastnosti. Výsledky budou dále doplněny o stanovení složení popela a obsah těžkých kovů, arsenu a živin v diskutovaných palivech. Vybraná paliva budou dlouhodobě sledována a bude provedeno statistické vyhodnocení za období září 2025 – prosinec 2026.

Literatura

1. WANNER, Filip. Nakládání s čistírenskými kaly v České republice. SOVAK ČR. 2019. Dostupné z: <https://bit.ly/studie-nakladani-s-cistirenskymi-kaly-v-cr>. [citováno 2025-09-11].
2. Veolia Energie ČR, a.s. Modernizace teplárny v Karviné: Veolia připravuje tendr na multipalivový kotel. 2025. Dostupné z: <https://www.vecr.cz/media/aktuality/modernizace-teplarny-v-karvine-veolia-pripavuje-tendr-na-multipalivovy-kotel/>. [citováno 2025-09-11].

PŘÍPRAVA POSTUPU PRO ANALÝZU MIKROSTRUKTURY A FÁZÍ PŘÍTOMNÝCH VE 3D TIŠTĚNÉ OCELI 316L

Tomáš Gromnadský, Ing. Mariana Arnoult Růžicková, Ph.D.

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

Klíčová slova: ocel 316L; metalografická příprava; elektrolytické leptání; skenovací elektronová mikroskopie; EDS analýza; sigma fáze

Úvod

Nerezová ocel 316L je materiálem běžně používaným v jaderné energetice pro potrubí, ventily a čerpadla. Zde je vystavována vysoké teplotě a tlakům, což i přes její odolnost může s časem vést k její degradaci. S rozvojem aditivní výroby (3D tisku) se zkoumá možnost využití 3D tištěné oceli 316L pro výrobu náhradních a geometricky komplexních dílů.

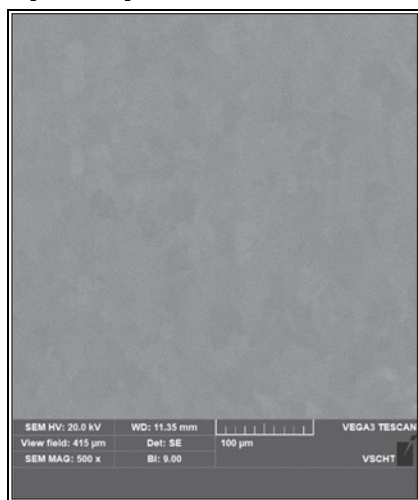
Specifické podmínky tisku mohou vést k rozdílné mikrostruktuře oceli než při konvenční výrobě. Mikrostruktura tištěné oceli po ztuhnutí často vykazuje jemnou celulární strukturu orientovanou ve směru toku tepla nebo ve směru stavby [1]. Rychlé tuhnutí a cyklický ohřev zvyšuje riziko segregace prvků a vzniku nežádoucích fází (např. delta feritu), ve kterých mohou snadněji vznikat sigma fáze [2, 3]. Proces je navíc náchylný ke vzniku specifických defektů, jako jsou plynové póry a vady z nedostatečného tavení (lack-of-fusion).

Pro budoucí analýzu těchto vad je potřeba mít ověřenou metodiku metalografické přípravy. Hlavním cílem této práce bylo nalezení postupu, který spolehlivě odhalí mikrostrukturu pro následnou analýzu tištěných vzorků.

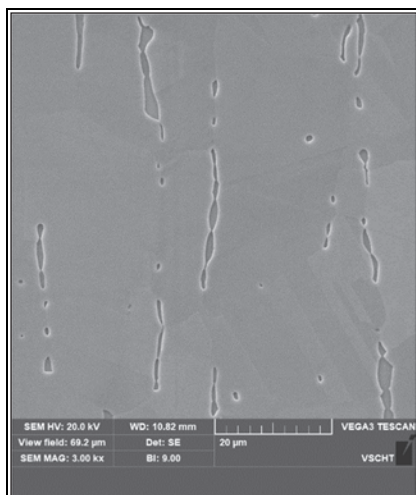
Použité metody

Vzorky oceli 316L byly nařezány na rozbrušovací pile a následně fixovány metodou zalévání za studena do dvousložkové epoxidové pryskyřice. Příprava povrchu zahrnovala broušení na SiC papírech (zrnitost P400) a následné leštění na plátech s diamantovou suspenzí o zrnitosti 9 μm a 3 μm . Finální leštění bylo provedeno suspenzí koloidní siliky (SiO_2) do odstranění veškerých deformačních artefaktů pozorovatelných na optickém mikroskopu. Mezi jednotlivými kroky byly vzorky čištěny v ultrazvukové lázni v několika cyklech (3x ethanol, 2x aceton, vždy po dobu 5 minut) pro odstranění nečistot. Pro zvýraznění mikrostruktury bylo zvoleno elektrolytické leptání. Jako elektrolyt byla použita směs HNO_3 a HCl (v poměru 1:3). Proces probíhal při proudu 6 mA po dobu 10 s, což zajistilo optimální zvýraznění fázových rozhraní pro SEM (skenovací elektronová mikroskopie) a EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) analýzu.

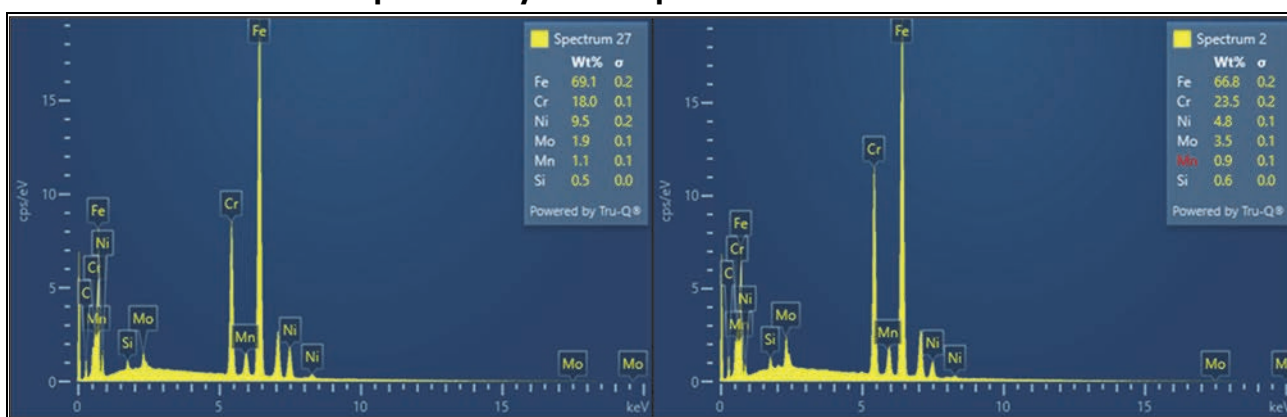
Výsledky



Obr. 1: SEM snímek vyleštěného vzorku



Obr. 2: SEM snímek vzorku po elektrolytickém leptání



Obr. 3: Elementární složení matice a zvýrazněné fáze

Závěry a diskuse

V rámci práce byla ověřována metodika metalografické přípravy na oceli 316L s cílem vybrat postup pro budoucí analýzu tištěné slitiny. Kombinace mechanického broušení, leštění a vícestupňového čištění v ultrazvukové lázni zajistila povrch vhodný pro SEM a EDS analýzu, bez přítomnosti deformačních artefaktů či nečistot (viz Obr. 1). Z testovaných variant se pro zvýraznění struktury nejlépe osvědčilo elektrolytické leptání ve směsi HNO_3 a HCl při proudu 6 mA po dobu 10 s. Tento postup umožnil následnou analýzu fázových rozhraní. Pomocí EDS byla detekována lokální místa obohacená o chrom a molybden (viz Obr. 2, Obr. 3). Přítomnost této fáze je nebezpečná, neboť při dlouhodobé tepelné expozici může sloužit jako nukleační zárodek pro vznik křehké sigma fáze [2, 3]. Výsledky potvrdily, že metodika je připravena k aplikaci na 3D tištěné vzorky.

Literatura

1. GHONCHEH, Mohammad H. et al. Process-microstructure-corrosion of additively manufactured steels: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* [online]. 2023, s. 1–111. DOI: 10.1080/10408436.2023.2255616.
2. HSIEH, Chih-Chun; WU, Weite. Overview of Intermetallic Sigma Phase Precipitation in Stainless Steels. *ISRN Metallurgy* [online]. 2012, roč. 2012, č. 732471. DOI: 10.5402/2012/732471.
3. ALTIERI, Welder; FALDINI, Sonia; VATAVUK, Jan. An overview of sigma phase formation in 317L grade austenitic stainless steel. In: *METAL 2017: 26th International Conference on Metallurgy and Materials*. Brno: Tanger, 2017, s. 719–724. ISBN 978-80-87294-79-6.

ENERGETIKA MĚSTA

Bc. Robin Havelka, Ing. Josef Farták, Ph.D.

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

Klíčová slova: veřejný sektor; obnovitelné zdroje; úspory; tepelné čerpadlo; FVE

Úvod

Efektivní nakládání s energií ve veřejném sektoru představuje klíčový předpoklad nejen pro snižování provozních nákladů, ale také pro minimalizaci negativních dopadů na životní prostředí. V kontextu rostoucích cen energií a rostoucího tlaku na udržitelnost je nezbytné systematicky vyhodnocovat spotřebu energií v jednotlivých objektech a identifikovat oblasti s potenciálem úspor.

Tato práce se zaměřuje na analýzu spotřeby energií konkrétně v objektech základních škol a aquacenter. Cílem je nejen zmapovat současný stav a sjednotit dostupná data, ale také na základě výsledků identifikovat konkrétní opatření vedoucí ke zvýšení energetické efektivity. V rámci práce byly navrženy a vyhodnoceny tři klíčové možnosti úspor: náhrada vytápění bazénu tepelným čerpadlem, zateplení budov základních škol a instalace fotovoltaické elektrárny na budovu aquacentra. Výstupy práce poskytují přehled konkrétních opatření, jejich ekonomické a provozní aspekty a přínosy pro udržitelné a efektivní využívání energií ve vybraných veřejných objektech.

Použité metody

Pro účely analýzy energetické spotřeby ve vybraných objektech veřejného sektoru byla využita kombinace dat získaných z automatických odečtů elektrické energie a ze systému Enectiva. Shromážděná data byla sjednocena a zpracována do přehledných souborů umožňujících vzájemné porovnání spotřeby napříč objekty a typy služeb.

Na základě těchto dat byla provedena simulace návrhu fotovoltaické elektrárny (FVE) pro vybraný objekt s využitím softwaru PV SOL.

Výsledky

Dle srovnání spotřeb byla spotřeba tepla z centrálního zdroje tepla (CZT) v objektech základních škol s bazénem vyšší než v ostatních objektech, a proto bylo navrženo opatření v podobě instalace tepelného čerpadla (TČ).

Analýza ukázala, že instalace tepelného čerpadla o výkonu 25 kW jako náhrada vytápění bazénu z CZT představuje ekonomicky výhodnou investici. Návratnost této investice je závislá na pořizovacích a provozních nákladech TČ, cenách tepla z CZT a cenách elektrické energie. Byly zvažovány tři varianty TČ s různými hodnotami COP, přičemž pro ceny elektrické energie 3 Kč/kWh a 4 Kč/kWh byla ekonomicky nejvýhodnější varianta s COP = 3 a pro cenu 5 Kč/kWh byla nejvýhodnější varianta s COP = 4.

Výsledky ukazují, že volba optimálního typu TČ je silně závislá na cenové hladině elektrické energie, a správné nastavení parametrů výrazně ovlivňuje ekonomickou návratnost investice.

Dále byla na budovu aquacentra navržena instalace fotovoltaické elektrárny (FVE) o instalovaném výkonu 99,6 kWp. Pro tento návrh byla, s ohledem na spotřebu elektrické energie v objektu, vypočtena ekonomická návratnost investice při různém vývoji cen elektrické energie. Výpočet návratnosti byl proveden pro ceny elektrické energie 3 Kč/kWh, 4 Kč/kWh a 5 Kč/kWh. Výsledky ukazují, že návratnost instalace FVE je závislá na pořizovacích a provozních nákladech zařízení, stejně jako na aktuální a předpokládané ceně elektrické energie. Tento přístup umožňuje kvantifikovat ekonomický přínos investice a podpořit rozhodování o realizaci obnovitelných zdrojů energie v rámci objektu.

Závěry a diskuse

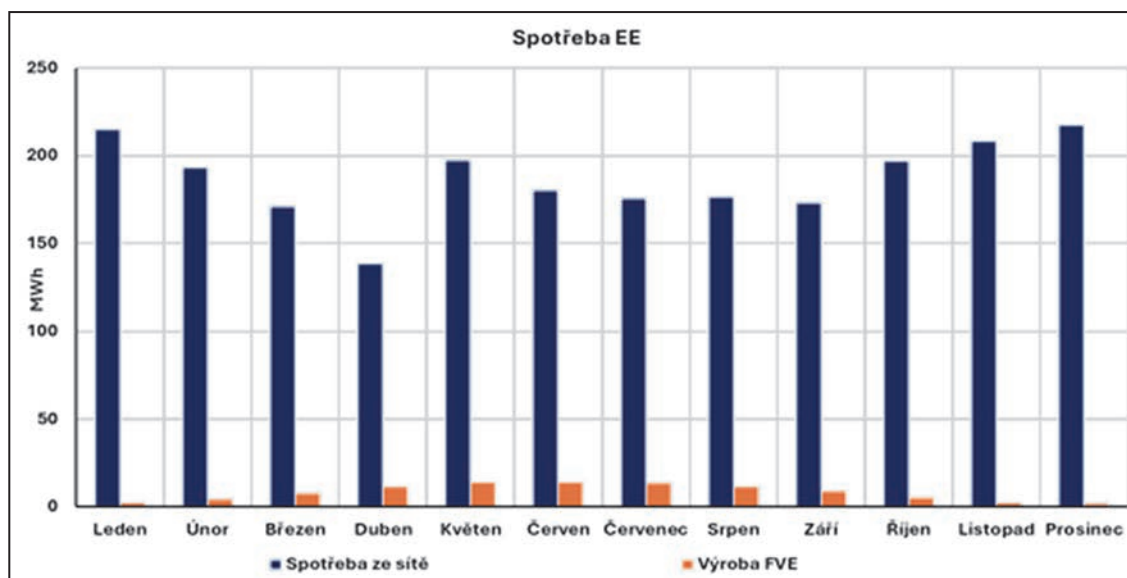
Analýza spotřeby energií v objektech základních škol a aquacenter umožnila identifikovat klíčové oblasti s potenciálem úspor a zlepšení energetické efektivity. Návrh náhrady vytápění bazénu tepelným čerpadlem prokázal ekonomickou výhodnost tohoto opatření, přičemž optimální volba typu TČ závisí na ceně elektrické energie a provozních nákladech.

Tabulka 1: Návratnost instalace tepelného čerpadla dle COP a ceny elektrické energie

Cena EE	3 Kč/kWh	4 Kč/kWh	5 Kč/kWh
COP = 3	54 %	39 %	24 %
	1,84 let	2,55 let	4,16 let
COP = 4	53 %	43 %	34 %
	1,90 let	2,30 let	2,91 let
COP = 5	42 %	37 %	32 %
	2,37 let	2,71 let	3,16 let

Zateplení budov základních škol nebylo z hlediska finanční návratnosti investice výhodné, avšak přináší významné zlepšení kvality vnitřního prostředí a komfortu uživatelů.

Instalace fotovoltaické elektrárny na budovu aquacentra představuje perspektivní opatření s možností využití vlastní výroby elektrické energie, přičemž její návratnost je závislá na pořizovacích a provozních nákladech a cenách elektrické energie. V případě Aquacentra by energie vyrobená instalovanou FVE byla téměř celá spotřebována v objektu, a tudíž nebylo v návratnosti počítáno se ziskem z přetoků.

**Obr. 1: Spotřeba elektrické energie v budově Aquacentra z distribuční sítě a z vlastní výroby FVE**

Literatura

1. VALENTIN SOFTWARE. *PVSOL PREMIUM: SOFTWARE FOR THE SIMULATION OF PHOTOVOLTAIC SYSTEMS. VERSION 2024/2025 [SOFTWARE MANUAL]*. BERLIN, GERMANY, 2024. DOSTUPNÉ Z: VALENTIN-SOFTWARE.COM
2. ENECTIVA. *TECHNICKÁ DOKUMENTACE A METODIKA SBĚRU DAT SYSTÉMU ENECTIVA*. PRAHA: ENERFIS S.R.O. [ONLINE]. DOSTUPNÉ Z: ENECTIVA.CZ
3. ČSN EN ISO 50001. *Systémy managementu hospodaření s energií – Požadavky s návodem pro použití*. Praha: Česká agentura pro standardizaci, 2019.
4. ČSN EN 16247-1. *Energetické audity - Část 1: Obecné požadavky*. Praha: Česká agentura pro standardizaci, 2022.

SLEDOVÁNÍ MIGRACE CHLORIDOVÝCH IONTŮ V RŮZNÝCH KONFIGURACÍCH ELEKTRODIALÝZY S BIPOLÁRNÍ MEMBRÁNOU

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

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

Klíčová slova: BMED; migrace; chloridy; mořská voda; generování kyseliny

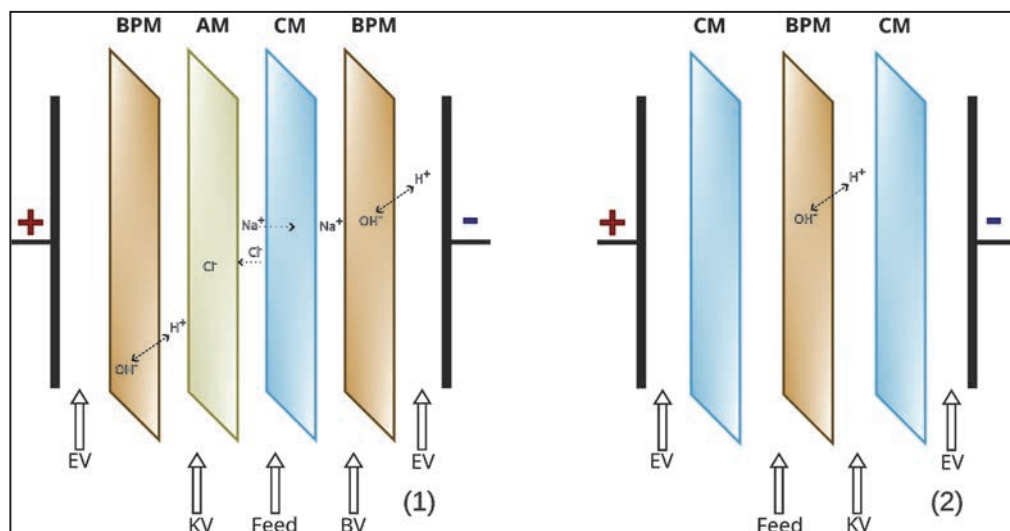
Úvod

Elektrodialýza s bipolární membránou (BMED) je elektromembránový proces, který konvertuje roztok solí na kyselý a zásaditý proud. Proces BMED spočívá ve štěpení molekul vody na rozhraní katexové a anexové vrstvy bipolární membrány (BPM) za využití vnějšího elektrického napětí. Velkým potenciálem technologie je zdokonalit průmyslové procesy nebo také využít ji v regeneraci zdrojů, které by jinak byly považovány za odpad [1].

Ačkoli je BMED efektivní pro zpracování jednoduchých roztoků solí, její aplikace na reálné solanky [1], jako je mořská voda, přináší komplexní výzvy spojené s přítomností různorodé směsi složek iontů. V solankách z odsolování mořské vody chlorid (Cl^-) představuje dominantní anion. Migrace chloridů představuje potenciální problém v anodovém prostoru, kde při interakci s elektrodou dochází k oxidaci chloridových iontů a vzniku plynného chlóru (Cl_2). Tvorba plynného chlóru následně ohrožuje integritu použitých materiálů v BMED modulu. Pro dlouhodobou chemickou stabilitu celého systému je klíčová odolnost ionexových membrán vůči agresivnímu prostředí a oxidaci. Obecně je známo, že silně bazické anexové membrány (AM), vykazují menší odolnost vůči tepelnému a chemickému napadení silnými oxidanty ve srovnání se silně kyselými katexovými membránami (CM) [2].

Použité metody

Základem aparatury BMED byl membránový modul od společnosti PCCell GmbH. Membrány použité v experimentu: BPM - RALEX® BM 3.1 (šarže BMPP 61198); AM - RALEX® AMHPP (šarže AMHPP 61198); CM – Homogenní perfluorovaná katexová membrána CM1. Jednotlivé větve byly cirkulovány peristaltickými čerpadly MasterFlex od společnosti Cole Palmer.



Obr. 1: Nákres membránové konfigurace [BPM/AM/CM] (1) a membránové konfigurace [CM/BPM] (2)

Experiment byl pro obě konfigurace koncipován tak, že každá větev (KV; Feed; BV; EV) cirkulovala samostatně ze zásobní nádoby (odměrného válce). Vzorek byl odebrán na začátku, během experimentu, v 30min intervalech (25 ml) a na konci, a to z promíchaného odměrného válce větve. V BMED modulu byl udržován laboratorním zdrojem konstantní proud $I = 0,5 \text{ A}$. Jako elektrodový roztok (EV) byl použit síran sodný o $\rho(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 35 \text{ [g/l]}$. V kyselé větvi (KV), bazické větvi (BV) a vstupní větvi (Feed) byl použit vzorek mořské vody ze severního moře. Experimenty probíhaly dvě hodiny. V odebraných vzorcích byly stanoveny chloridové ionty argentometrickou titrací podle Mohra na indikátor K_2CrO_4 .

Výsledky

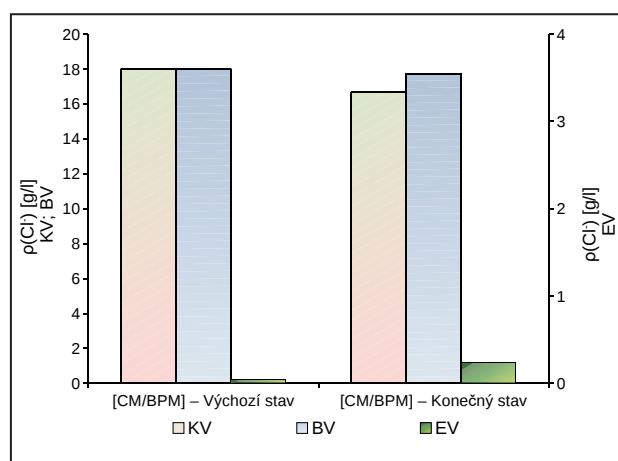
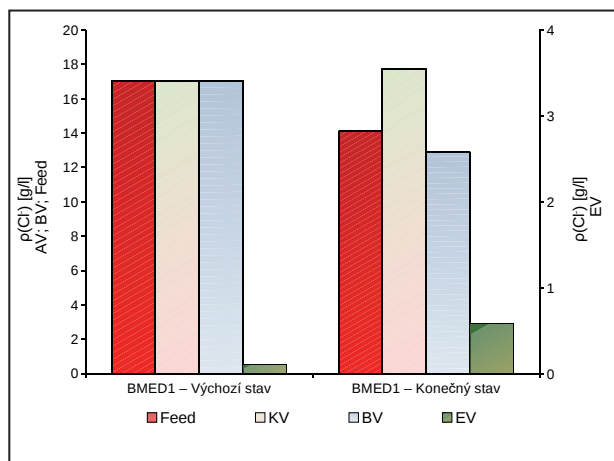
K membránové konfiguraci [BPM/AM/CM] se pojí nákres viz Obr. 1 (1) a graf viz Obr. 2 (1). V experimentu této konfigurace lze pozorovat nárůst koncentrace na 0,58 g/l chloridových iontů v EV. Při bilancování všech větví jsou zjevné „ztráty“ chloridových iontů napříč systémem. Výpočet je zatížen velkou chybou, a tudíž obtížně kvantifikovatelný. V systému tedy chybí $m_{\text{Cl}^-} = 2,1 \text{ [g]}$.

K membránové konfiguraci [CM/BPM] se pojí nákres viz Obr. 1 (2) a graf Obr. 2 (2). V experimentu této konfigurace lze pozorovat nárůst koncentrace na 0,24 g/l chloridových iontů v EV. Stejnou bilanci byly spočteny ztráty ve výši $m_{\text{Cl}^-} = 1,6 \text{ g}$.

Chybějící chloridové ionty můžou být vysvětlitelné oxidací v anodovém prostoru na plynný chlór. Tento jev se i projevil zakalením elektrodového roztoku bublinkami plynu O_2 , H_2 a pravděpodobně Cl_2 .

Tabulka 1: Koncentrace chloridových iontů v jednotlivých větvích a konfiguracích v [g/l] a objem systému

Stav	Konfigurace [BPM/AM/CM]				Konfigurace [CM/BPM]		
	Feed	EV	KV	BV	EV	KV	Feed/BV
Výchozí	17,05	0,11	17,05	17,05	0,05	18,00	18,00
Konečný	14,13	0,58	17,74	12,91	0,24	16,68	17,74
Výsledný objem systému [ml]							
Konečný	330	295	340	355	335	305	285



Obr. 2: Grafy výsledku migrace Cl^- v BMED konfiguraci [BPM/AM/CM] (1) vlevo, a v konfiguraci [CM/BPM] (2) vpravo

Závěry a diskuse

Úspěšně byly provedeny dva experimenty, kde jedinou změnou byla konfigurace membrán. Na základě naměřených dat lze konstatovat, že migrace chloridových iontů do elektrodové větve je zřejmá. Zároveň lze pozorovat rozdíl v míře migrace, kde v konfiguraci [CM/BPM] byla výsledná koncentrace nižší a celkově i nižší množství chybějícího chlóru. Tento poznatek je třeba blíže prověřit experimenty s delší kampaní.

V kladném případě má tato konfigurace potenciál omezit množství vznikajícího chlóru a tím i prodloužit životnost zařízení. Zároveň konfigurace [CM/BPM] neobsahuje AM, která ve srovnání s CM, výrazněji podléhá oxidačnímu napadení [2].

Literatura

1. WEGMUELLER, J. M. Analysis of Multi-Salt transport and salt leakage pathways in bipolar membrane electrodialysis for brine valorization, Massachusetts Institute of Technology, 2024.
2. NEAGU, V.; BUNIA, I.; PLESCA, I. Ionic polymers VI. Chemical stability of strong base anion exchangers in aggressive media. Polymer Degradation and Stability 2000, 70 (3), 463–468. doi.org/10.1016/s0141-3910(00)00142-7.

ZÁVISLOST PASIVNÍCH VLASTNOSTÍ NA STAVU POVRCHU KOROZIVZDORNÉ OCELI

Bc. Kryštof Matůš, doc. RNDr. Petr Sajdl, CSc.

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

Klíčová slova: korozivzdorná ocel; pasivní vrstva; koroze; profilometrie; volný korozní potenciál; voltametrie; mikroskopie

Úvod

Cílem práce je porovnat vliv povrchových úprav na elektrochemické charakteristiky korozivzdorné oceli AISI 304 v korozním prostředí. Pro experimenty budou připraveny vzorky se třemi typy povrchů: obráběný, broušený a leštěný. Drsnost povrchu bude sledována pomocí profilometru. Příprava vzorků pro elektrochemické měření se bude skládat z navaření kontaktů a zalití vzorků do nevodivého materiálu. Expozice vzorků bude probíhat ve vodném roztoku NaCl za laboratorní teploty, atmosférického tlaku a volného přístupu vzduchu. Elektrochemické měření se bude skládat z měření volného korozního (open-circuit) potenciálu a potenciodynamického testu v rozsahu přibližně -800 až 800 mV oproti volnému koroznímu potenciálu. Po expozici budou povrchy vizuálně porovnány pomocí optického mikroskopu.

Použité metody

Povrchy vzorků oceli AISI 304 byly broušeny pomocí brusných kotoučů. Brusné kotouče nesly standardní označení FEPA v rozsahu P120 – P1200, které určují velikost zrn na brusném kotouči. Povrch broušeného vzorku oceli byl leštěn diamantovou pastou.

První vzorek byl ponechán bez povrchové úpravy. Povrch druhého vzorku byl upraven pouze broušením. Povrch třetího vzorku byl nejprve upraven broušením a poté byl leštěn diamantovou pastou. Tím vznikla sada tří vzorků, které byly dále porovnány následujícími metodami.

Členitost jednotlivých povrchů vzorků byla změřena pomocí profilometru. Pro měření byl zvolen měřicí rozsah 80 μm . Výsledkem bylo srovnání drsnosti povrchu vyjádřené parametrem R_a , který udává střední aritmetickou odchylku profilu.

Na potenciostatu Voltalab PGZ 301 byl u jednotlivých vzorků změřen volný korozní (open-circuit) potenciál, který sloužil jako referenční potenciál pro potenciálově řízenou cyklickou voltametrii. Měření probíhalo v tříelektrodovém systému. Pracovní elektrodou byl vzorek, referenční elektrodou byla argentochloridová elektroda Theta (arv) RE 403 a pomocnou elektrodou byla uhlíková elektroda. Elektrolyt byl vodný 4% roztok NaCl.

Po elektrochemických měřeních byly povrchy vzorků pozorovány pod mikroskopem, aby bylo možné vizuálně porovnat změny na površích vzorků.

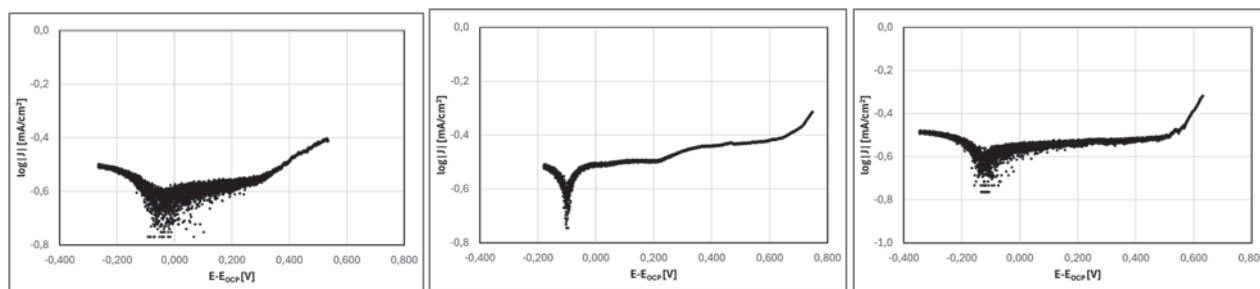
Výsledky

Tabulka 1: Hodnota střední aritmetické odchylky profilu (R_a)

Vzorek	R_a [μm]
Obrobený	3,007
Broušený	0,090
Broušený a leštěný	0,057

Tabulka 2: Hodnota volného korozního potenciálu (E_{ocp})

Vzorek	E_{ocp} [mV]
Obrobený	-266
Broušený	-327
Broušený a leštěný	-229



Obr. 1: Závislost proudové hustoty na potenciálu během potenciodynamického testu obrobeného vzorku, broušeného vzorku a broušeného a leštěného vzorky

Závěry a diskuse

Byly připraveny vzorky korozivzdorné oceli pro elektrochemický pokus. Broušení povrchu vedlo ke snížení hodnoty střední aritmetické odchyly profilu. Leštění broušeného vzorku pak vedlo k nejnižší hodnotě střední aritmetické odchyly profilu. Z naměřených hodnot volného korozního potenciálu vyplývá, že korozně nejaktivnější vzorek je broušený. Drobné rýhy a nerovnosti narušují pasivní vrstvu, což zvyšuje sklon ke korozi. Nejstabilnější je broušený a leštěný povrch. Hladký povrch podporuje tvorbu pasivní vrstvy, a tím se snižuje pravděpodobnost koroze. Potenciodynamický test pak odhalil, že u obrobeného vzorku dochází jen částečně k tvorbě pasivní vrstvy, což vysvětluje konstantní nárůst proudové hustoty při zvyšujícím se potenciálu. U broušeného vzorku dochází ke vzniku dvou pasivních oblastí, zatímco u leštěného vzorku dochází ke vzniku pouze jedné pasivní oblasti. To je pravděpodobně zapříčiněno rovnoměrným vznikem pasivní vrstvy na povrchu s nízkou drsností.

Literatura

1. VOJTĚCH, D.; et al. *Materiály a jejich mezní stavy*, Praha, 2010.
2. SEDRIKS, A. J.; Society, E. *Corrosion of Stainless Steels*; Wiley, 1979.
3. FONTANA, M. G. *Corrosion Engineering*; McGraw-Hill, 1986.
4. ZHANG, S.; JIA, M.; WANG, W.; HOU, J.; KUANG, W. The effects of heat treatment and surface state on the corrosion resistance of laser powder bed fusion 304L stainless steel in 3.5 wt% NaCl solution. *Journal of Materials Research and Technology* 2024, 29, 5620-5632. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.03.025>.
5. EZUBER, H.; AL SHATER, A.; NISAR, S.; GONSALVEZ, A.; ASLAM, S. Effect of Surface Finish on the Pitting Corrosion Behavior of Sensitized AISI 304 Austenitic Stainless Steel Alloys in 3.5% NaCl Solutions. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 2018, 54, 73-80. DOI: 10.3103/S1068375518010039.

KOROZNÍ ODOLNOST A VLASTNOSTI POVRCHŮ 3D TIŠTĚNÝCH KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ

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

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

Klíčová slova: aditivní manufaktura; 3D tisk; korozivzdorná ocel; povrchové vlastnosti; korozní odolnost

Úvod

Aditivní manufaktura představuje dynamicky se rozvíjející oblast, která se postupně stává stále dostupnější v komerčním prostředí. Mezi hlavní přednosti technologií 3D tisku patří zejména možnost realizace objektů s geometricky komplexními tvary, jejichž výroba je konvenčními metodami obtížná či zcela nedosažitelná, dále zrychlený proces prototypování a snížená produkce odpadu v průběhu výroby. Tato práce se zaměřuje především na aditivní výrobu kovových materiálů, konkrétně korozivzdorné oceli 316L, která nachází široké uplatnění zejména v chemickém a petrochemickém průmyslu. Tradičně je tento materiál zpracováván pomocí technologie „Selective Laser Melting“ (SLM). V posledních letech se však objevují i alternativní přístupy, mezi něž patří technologie „Fused Deposition Modeling“ (FDM), jež představuje jednu z nejrozšířenějších a komerčně nej dostupnějších metod aditivní výroby. Princip FDM tisku kovových kompozitů spočívá v použití filamentů tvořených polymerním pojivem a dispergovaným kovovým práškem (složení kompozitu 90 % hm. oceli a 10 % hm. polymeru). Po vytisknutí předmětu je polymerní složka odstraněna termochemickým procesem a zbývající kovová struktura je následně zhutněna prostřednictvím slinování. V souvislosti s tímto postupem vyvstává otázka, do jaké míry jsou výsledné materiálové a funkční vlastnosti — zejména kvalita povrchu a úroveň porozity — srovnatelné s vlastnostmi konvenčně vyráběné oceli 316L [1, 2].

Použité metody

Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) je mikroskopická technika využívající fokusovaný svazek elektronů k detailnímu zobrazení povrchu vzorku. Elektrony interagují s atomy materiálu a generují signály (sekundární elektrony, zpětně odražené elektrony, rentgenové záření), které se detekují pro rekonstrukci topografie, morfologie a elementárního složení.

Heliová pyknometrie

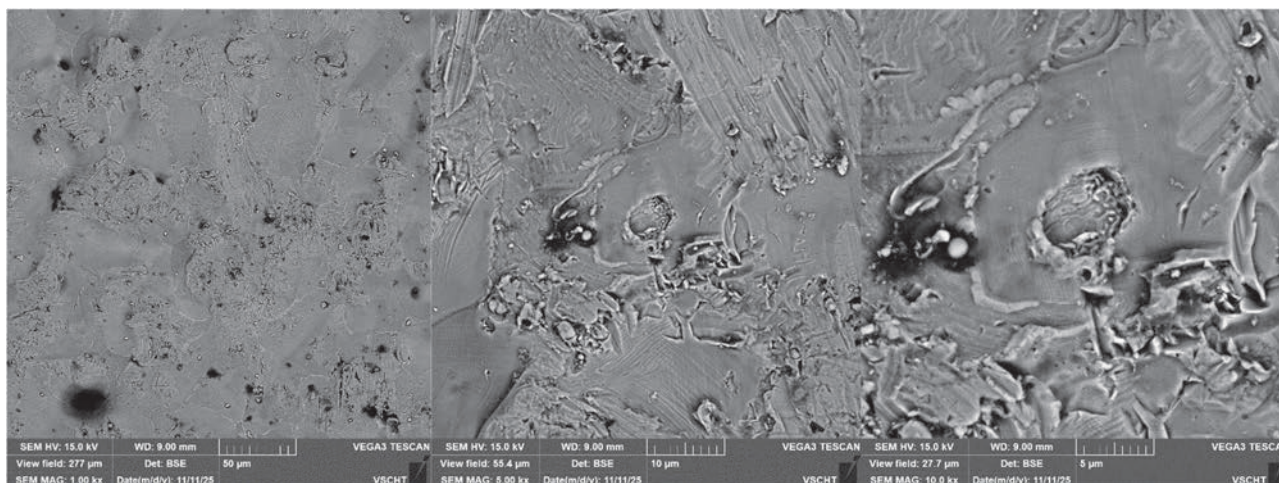
Heliová pyknometrie je metoda pro přesné stanovení objemu pevné látky, založená na měření změny tlaku helia v uzavřeném prostoru. Helium díky své malé molekulové velikosti proniká do i velmi jemných pórů, což umožňuje určit „pravý“ objem vzorku.

Výsledky

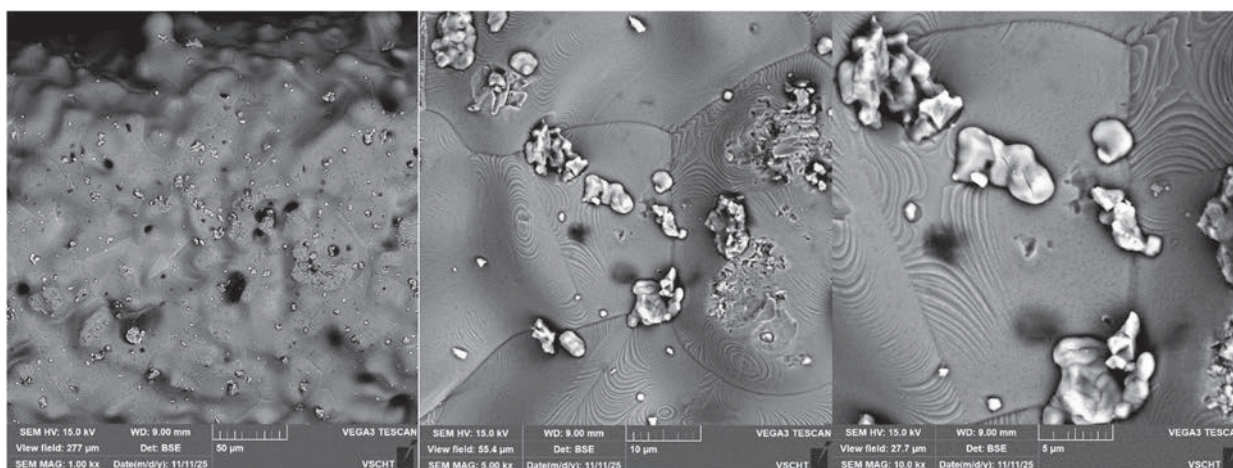
Určení porozity

Především bylo určeno procentuální zastoupení pórů v materiálu. Měřený soubor tvořilo 13 diskových vzorků o průměru 15 mm a výšce 1,5 mm, jejichž zdánlivý objem činil celkem 3,502 cm³. Skutečný objem stanovený pomocí heliové pyknometrie byl 2,954 cm³. Na základě poměru objemu pórů k objemu zdánlivému tak bylo vypočteno procentuální zastoupení pórů ve výši 18,53 % obj.

Morfologie povrchu



Obr. 1: Snímek spodní plochy vzorku ze SEM při zvětšení 1 000x (vlevo), 5 000x (prostřední) a 10 000x (vpravo)



Obr. 2: Snímek vrchní plochy vzorku ze SEM při zvětšení 1 000x (vlevo), 5 000x (prostřední) a 10 000x (vpravo)

Závěry a diskuse

Porozita je u kovových materiálů nežádoucí, protože zvyšující se množství pórů vede ke snížení pevnosti, houževnatosti i korozní odolnosti. Zkoumaný vzorek vykazuje porozitu 18,53 % obj., což naznačuje horší mechanické vlastnosti oproti standardně vyráběné oceli 316L. Morfologie povrchu je výrazně heterogenní. Spodní plocha (Obr. 1), která byla v kontaktu s tiskovou podložkou, je poměrně jednolitá, zatímco horní část (Obr. 2) vykazuje jasně patrné hranice zrn vzniklé sintrací kovového prášku. Tato nehomogenita může podporovat iniciaci trhlin, únavové poškození a lokální korozi. Celkově lze předpokládat, že austenitická ocel vyrobená FDM metodou bude vykazovat zhoršené mechanické i korozní vlastnosti.

Literatura

1. LI, Y.; MA, C.; QIN, F.; CHEN, H.; ZHAO, X.; LIU, R.; GAO, S. The microstructure and mechanical properties of 316L austenitic stainless steel prepared by forge and laser melting deposition. *Materials Science and Engineering: A* 2023, 870, 144820. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.144820>.
2. DUDA, T.; RAGHAVAN, L. V. 3D Metal Printing Technology. *IFAC-PapersOnLine* 2016, 49 (29), 103-110. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2016.11.111>.

VLIV VÝŠKY VRSTVY SORBENTU KA 402 V KOLONĚ NA JEHO UŽITKOVOU KAPACITU

Filip Müller, Ing. Eva Mištová, Ph.D.

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

Klíčová slova: sorpce; alumina; fosforečnan; výška vrstvy; užitková kapacita

Úvod

Díky neustále rostoucím nárokům na světové zemědělství roste spotřeba hnojiv, obsahujících fosfor. Problémem je ovšem neudržitelná těžba fosfátové rudy, u které prudce docházejí světové zásoby. Podle odhadů je možné, že dostupné zásoby fosfátové rudy budou vytěženy do 100 let, možná i dříve [1]. Proto je cílem najít udržitelné způsoby získávání fosforu z alternativních, druhotných zdrojů. Mezi nejslibnější alternativní zdroje patří odpadní vody, čistírenské kaly a sedimenty. Zpětné získávání fosforu z těchto odpadních zdrojů řeší budoucí nedostatek suroviny a zároveň pomáhá k odstranění přebytečných fosfátů ve volném oběhu, což pomáhá ke snížení eutrofizace povrchových vod [2].

Otázka je, jak efektivně získávat fosfor z těchto zdrojů. Jako jedna z možných metod, jak zpětně získávat fosfáty je adsorpce na různých materiálech, jako například granulovaný hydroxid železitý, nebo komerčně dostupné expandované jíly [3]. Účinnost sorpce fosfátů nezávisí pouze na výběru samotného sorpčního materiálu, ale také na vhodné koncentraci vstupního roztoku, rychlosti průtoku, předúpravě sorbentu a výšce jeho vrstvy [4]. Cílem této práce je zjistit a případně optimalizovat vliv výšky vrstvy sorbentu na užitkovou kapacitu sorbentu aktivované aluminou s obchodním názvem KA 402.

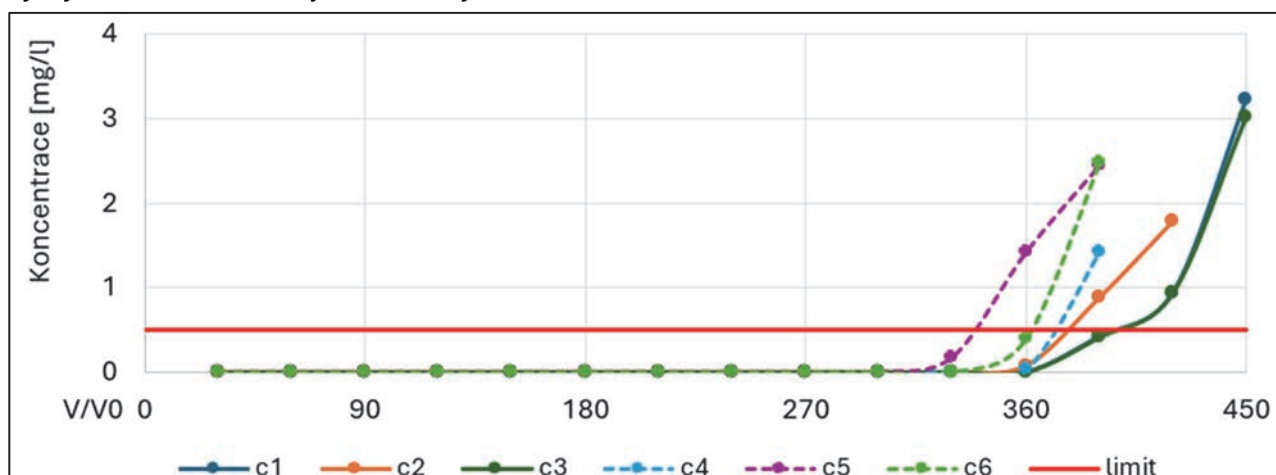
Použité metody

Dynamické kolonové experimenty byly provedeny ve dvou typech kolon o různém vnitřním průměru (1,0 cm a 1,8 cm) s vybranými objemy sorbentu (10 ml – 30 ml), a to ve třech opakování. Všechny experimenty byly provedeny při stejné koncentraci fosforečnanů ($c = 20 \text{ mg/l}$) a stejném specifickém kolonovém zatížení $s = 6 \text{ V/(V_0h)}$. V průběhu každého experimentu byly odebírány vzorky na výstupu z kolony pro analýzu. Byla měřena hodnota pH a spektrofotometricky koncentrace fosforečnanů. Limitní koncentrace fosforečnanů pro ukončení sorpční fáze a výpočet užitkové kapacity byla $0,5 \text{ mg/l}$.

Výsledky

Z naměřených dat byly získány průběhy sorpčních křivek a následně vypočteny užitkové kapacity. Na Obr. 1 je uveden jako příklad průběh sorpčních křivek pro objem sorbentu 10 ml (plné čáry pro průměr kolony 1 cm; čárkované pak pro průměr 1,8 cm).

Výšky vrstev v kolonách jsou uvedeny v Tabulce 1.

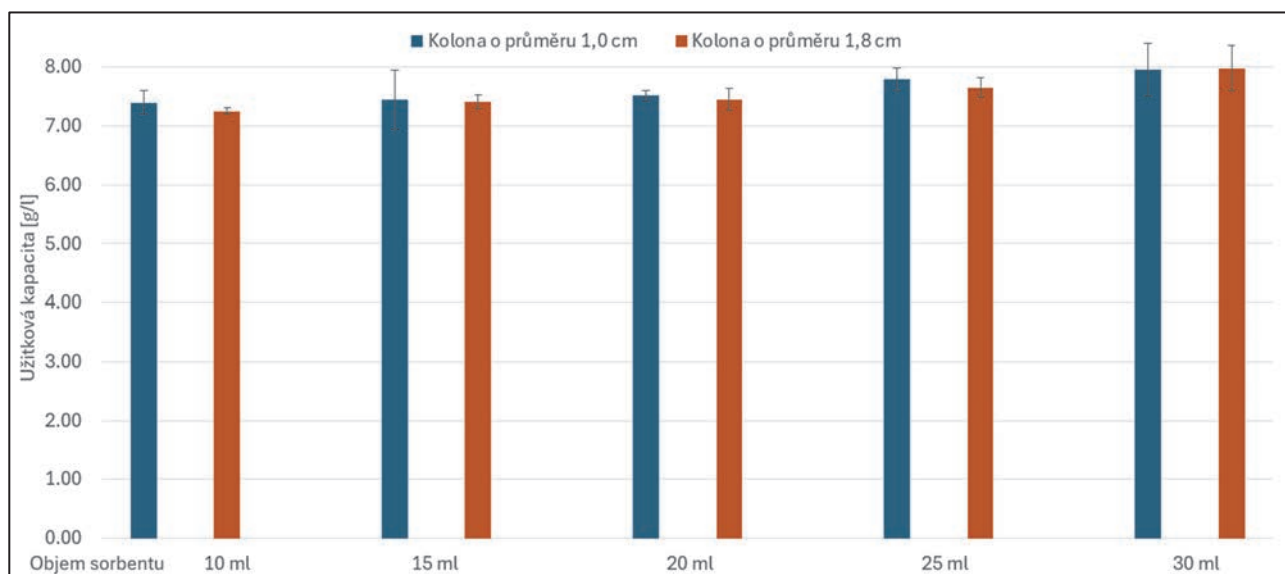


Obr. 1: Sorpční křivky pro objem sorbentu v koloně 10 ml

Tabulka 1: Výška vrstvy v koloně

Průměr	10 ml	15 ml	20 ml	25 ml	30 ml
1 cm	12,6 cm	19,0 cm	25,5 cm	31,9 cm	37,5 cm
1,8 cm	8,3 cm	12,6 cm	16,8 cm	21,0 cm	25,5 cm

Vypočtené hodnoty užitečných kapacit pro dané objemy sorbentu v kolonách s rozdílným průměrem jsou uvedeny na Obr. 2 (uvedená výsledná hodnota užitečných kapacit je průměr tří nezávislých měření). Výsledky ukazují, že s postupně rostoucím objemem, a tedy i výškou vrstvy se hodnota užitečných kapacit zvyšuje, nicméně její nárůst je velmi pozvolný.

**Obr. 2: Užitkové kapacity pro daný objem sorbetu a šířku kolony**

Závěry a diskuse

U provedených měření byl očekávaný trend zvyšování užitečné kapacity s rostoucí výškou vrstvy jen minimální. Užitkové kapacity se pohybují od 7,40 g/l pro 10 ml do 7,96 g/l pro 30 ml v kolonách o průměru 1 cm, a 7,25 g/l pro 10 ml do 7,98 g/l pro 30 ml v kolonách o průměru 1,8 cm. Hodnoty užitečné kapacity pro objem 30 ml v koloně o průměru 1 cm jsou pak ovlivněny velkou tlakovou ztrátou na koloně což neumožňuje udržet konstantní průtok roztoku kolonou, a proto pro další experimenty nebude tato varianta použita.

Literatura

1. SMIL, V.: Phosphorus in the environment: Natural flows and human interferences. Annual review of environment and resources 25, 53-88, 2000. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.25.1.53>.
2. LI, W.W., YU, H.Q., RITTMANN, B.: Chemistry: Reuse water pollutants. Nature 528, 29–31, 2015. <https://doi.org/10.1038/528029a>.
3. KOTZUROVÁ, I., HOLBA, M., POSPÍŠKOVÁ, K., KOLAŘÍK, J., FILIP, J.: Porovnání technologií odstraňování a recyklace fosforu na komunálních čistírnách v České republice. Vodní hospodářství 71, 1-6, 2021.
4. JUNG, K.W., JEONGA, T.U., CHOI, J.W., AHN, K.H., LEE, S.H.: Adsorption of phosphate from aqueous solution using electrochemically modified biochar calcium-alginate beads: Batch and fixed-bed column performance. Biosecure technology 244, 23-32, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.07.133>.

HODNOCENÍ PASIVNÍCH VRSTEV NA KOROZIVZDORNÝCH OCELÍCH

Avrora Nikolaienko, doc. RNDr. Petr Sajdl, CSc.

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

Klíčová slova: koroze; pasivace; kontaminace oxidační vrstvy; korozivzdorná ocel

Úvod

Problém koroze sahá až do dávných dob, kdy člověk začal používat měď před 4 tisíci lety v Chaldeji. V dnešní době každý rok v důsledku koroze dochází ke ztrátě \$2.8 – \$4.7 trilionů, což je cca 3 – 5 % HDP. Koroze má také negativní vliv na okolní prostředí kvůli vyčerpání zdrojů, znečištění a zvýšení spotřeby energie.

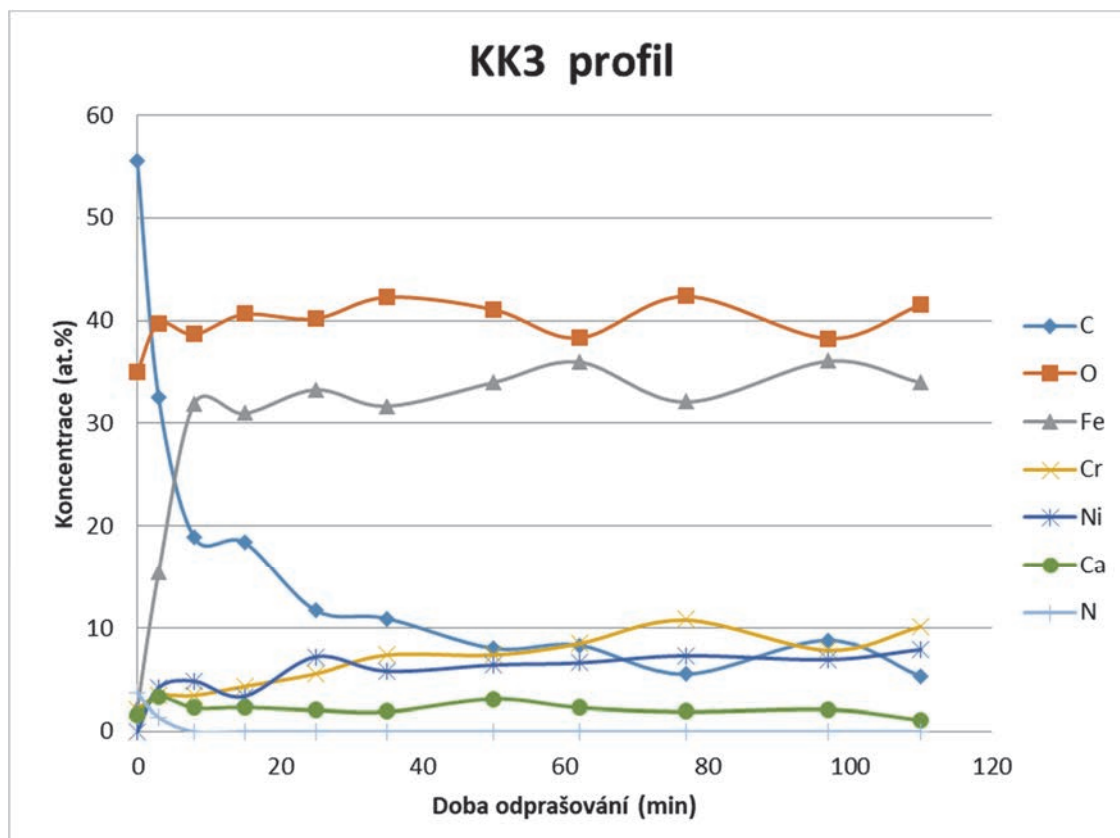
V energetice se používá korozivzdorná ocel, která má mnoho kladných vlastností, jako je mechanická pevnost, chemická odolnost, tvrdost, což z ní činí vysoce cenný materiál. Díky těmto vlastnostem se uplatňuje v prostředích, kde jsou materiály vystaveny extrémním podmínkám a působení agresivních látek. Jedním ze způsobů chránění kovů proti korozi je oxidační vrstva, která se tvoří v důsledku pasivace. V důsledku interakce železných konstrukcí s kapalinami, mohou být oxidové vrstvy kontaminovány, což vede k narušení jejich celistvosti a zpomalení procesu tvorby pasivních vrstev. Tyto změny snižují ochranné vlastnosti povrchu a zvyšují pravděpodobnost korozního poškození.

Použité metody

Pro analýzu oxidační vrstvy kovů jsme využili rentgenovou fotoelektronovou spektrometrii, která je schopná měřit tuhé, kapalné a plynné vzorky. Stanovili jsme složení oxidační vrstvy pomocí stroje firmy Omicron Nanotechnology s rentgenovým zářením o energii 1486,7 eV, a iontové dělo používá argonové ionty o energii 5 keV. Kalibrace intenzity byla řešena na základě předchozích měření. K vyhodnocení výsledků jsme použili program CasaXPS, který stanoví koncentrace prvků z plochy píku. Dále byly využity informace ze sborníků a odborných článků.

Výsledky

Na základě informací získaných z XPS analýzy oxidové vrstvy vytvořené na kovu, viz Obr. 1, můžeme dojít k závěru, že jsme analyzovali korozivzdornou ocel složenou z niklu, chromu a železa, a že se jedná o ocel 304L. Z koncentračního profilu dále vidíme, že pasivní vrstva je kontaminována vápníkem. Z použitých článků a literatury můžeme vyvodit, že přítomnost iontů vápníku v oxidových vrstvách vede ke zvýšení hustoty donorů. Tento efekt souvisí s koncentrací iontů vápníku a zesiluje se s jejím růstem. V našem případě, u oceli s obsahem chromu a niklu, je tento efekt negativní, protože velké množství drobných poruch v krystalické mřížce, vyvolaných donory, může urychlit anodické rozpouštění a snížit odolnost vrstvy. Dále, jelikož ionty vápníku mají hodnotu konstanty stability nižší než základní prvky slitiny 304L, znamená to, že tendence k dehydrataci hydrátů obsahujících vápník je vyšší než u železa. To zpomaluje proces tvorby pasivních vrstev na povrchu kovů.



Obr. 1: Koncentrační profil oxidické vrstvy na korozivzdorné oceli s kontaminací vápníkem v celé analyzované hloubce

Závěry a diskuse

V rámci této práce byl proveden rozbor složení oxidové vrstvy nerezové oceli a bylo určeno, jak kontaminace vápníkem ovlivňuje defekty v pasivní vrstvě a proces jejího vzniku. Je třeba zdůraznit, že na stav oxidové vrstvy mohou působit i jiné kontaminanty. Například přítomnost olova i v nízkých koncentracích může výrazně změnit její stabilitu, což se následně odráží na antikoročních vlastnostech oceli.

Literatura

1. LU B.T., L.P. TIAN, R.K. ZHU, N. LI, S.Q. SHI, J.L. LUO. Effects of dissolved Ca^{2+} and Mg^{2+} on passivity of UNS N08800 alloy in simulated crevice chemistries with and without Pb contamination at 300°C. *Corrosion Science*. Volume 100. r. 2015, Pages 1-11, ISSN 0010-938X, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.042>.
2. GROYSMAN, Alec. *Corrosion for Everybody*. Dordrecht: Springer, 2010, s. 287–290. ISBN 978-90-481-3476-2.
3. BAKAEV A., D. TEREYEV, G. BONNY, T.P.C. KLAVER, P. OLSSON, D. Van NECK. Interaction of minor alloying elements of high-Cr ferritic steels with lattice defects: An ab initio study. *Journal of Nuclear Materials*, Volume 444, Issues 1–3, r. 2014, Pages 237-246, ISSN 0022-3115, <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.09.053>.
4. OLSSON C.-O.A, D LANDOLT. Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth. *Electrochimica Acta*, Volume 48, Issue 9, r. 2003, Pages 1093-1104, ISSN 0013-4686, [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00841-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00841-1).

POROVNÁNÍ Vlivu KONCENTRACE KYSLÍKU NA KOROZNÍ CHOVÁNÍ OCELI 310S V PROSTŘEDÍ SUPERKRITICKÉ VODY POMOCÍ ELEKTROCHEMICKÉ IMPEDANČNÍ SPEKTROSKOPIE

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

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

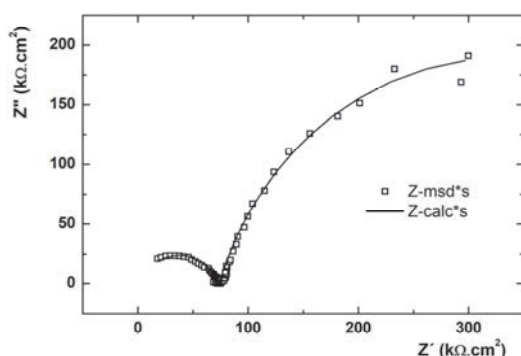
Klíčová slova: EIS; SCW; niklové slitiny; korozivzdorné oceli; elektrochemie; korozní rychlost

Úvod

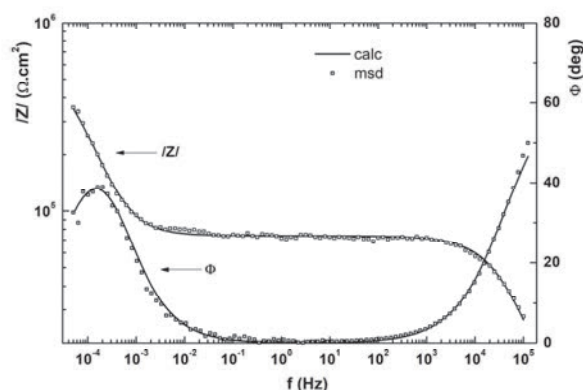
Práce je zaměřena na stanovení vlivu koncentrace kyslíku na korozní chování austenitické oceli 310S v prostředí superkritické vody při teplotě 500 °C a tlaku 250 bar. Byly porovnány hmotnostní úbytky dvou elektrod z oceli 310S, vystavených působení prostředí s koncentracemi kyslíku 150 ppb a 5 ppm po dobu 1 000 hodin. K hodnocení korozního chování byla využita metoda elektrochemické impedanční spektroskopie a metoda stanovení hmotnostních přírůstků a úbytků.

Použité metody

Vzorky oceli 310S byly vystaveny působení vody v superkritickém stavu po dobu 1 000 hodin. Během celého experimentu byly vzorky průběžně analyzovány pomocí elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS). Princip této metody je založen na měření odezvy zkoumaného systému na malý budicí signál – proudový (v galvanostatickém režimu) nebo napěťový (v potenciostatickém režimu) - v širokém rozsahu frekvencí. Naměřená data byla interpretována ve formě Nyquistova diagramu (viz Obr. 1), který znázorňuje závislost imaginární složky impedance na její složce reálné v komplexní rovině, a dále ve formě Bodeho diagramu (viz Obr. 2), který udává závislosti absolutní hodnoty impedance (osa Y_1) a fázového posunu (osa Y_2) na frekvenci. Získaná data byla vyhodnocena aproximací pomocí vhodného ekvivalentního elektrického obvodu. Jako hlavní parametr charakterizující korozní proces byl stanoven polarizační odpor, odpovídající nízkofrekvenční časové konstantě systému. Z hodnot polarizačního odporu byl následně vypočten korozní proud. Po vyhodnocení naměřených dat byla provedena integrace korozního proudu a stanoven hmotnostní úbytek, který byl následně porovnán s výsledky získanými metodou stanovení hmotnostních přírůstků a úbytků. Tato metoda je založena na odstranění oxidických vrstev z povrchu exponovaných elektrod (tzv. descaling) pomocí příslušných mořících roztoků v podobě 30minutových cyklů podle normovaného postupu a na sledování změn hmotnosti elektrod mezi jednotlivými 30minutovými intervaly [1, 2].



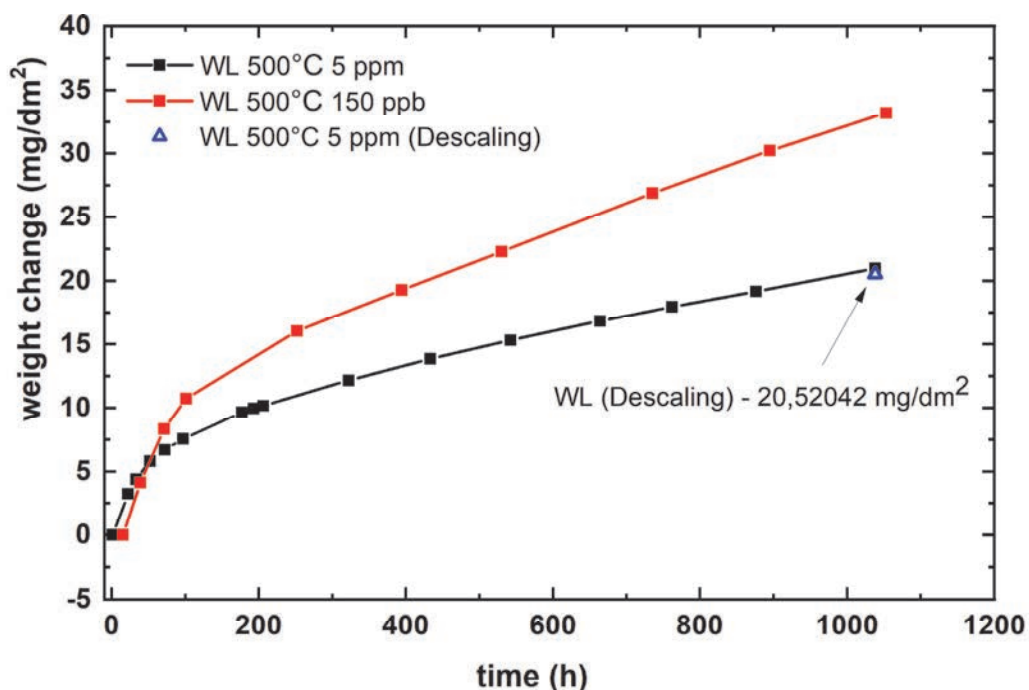
Obr. 1: Nyquistův diagram oceli 310S



Obr. 2: Bodeův diagram oceli 310S

Výsledky

Na Obr. 3 jsou uvedeny křivky závislosti hmotnostních úbytků na čase pro koncentrace kyslíku 150 ppb a 5 ppm, získané integrací elektrochemických dat, a zároveň hmotnostní úbytek elektrody získaný metodou hmotnostních přírůstků a úbytků pro koncentraci kyslíku 5 ppm. Shoda elektrochemických dat a dat z vážení vzorků je velmi dobrá a potvrzuje, že měření EIS poskytuje důvěryhodná korozní data.



Obr. 3: Hmotnostní úbytky elektrody z oceli 310S

Závěry a diskuse

Byla ověřena vhodnost elektrochemické impedanční spektroskopie jako metody pro stanovení korozního chování materiálů v prostředí superkritické vody. Z Obr. 3 je patrné, že při koncentraci kyslíku 5 ppm je hmotnostní úbytek menší než při koncentraci 150 ppb, což naznačuje pozitivní vliv vyšší koncentrace kyslíku na vznik stabilnější korozní vrstvy u oceli 310S, která zpomaluje další korozi v prostředí superkritické vody.

Literatura

1. ROZTOČIL, P., Studium koroze materiálů za podmínek superkritické vody pro koncept jaderného reaktoru IV. generace SCWR, in Ustav energetiky 2022, VŠCHT Praha.
2. MACÁK, J., et al., In-situ electrochemical impedance measurements of corroding stainless steel in high subcritical and supercritical water. Corrosion Science, 2019. 150: p. 9-16.

STUDIUM KOROZNÍCH VRSTEV NA SLITINĚ ZR-NB-SN PO TESTU LOCA (LOSS OF COOLANT ACCIDENT)

Šimon Vančata, prof. Ing. Jan Macák, CSc.

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

Klíčová slova: slitiny zirkonia; pokrytí paliva; oxidace; LOCA; morfologie; impedance; ekvivalentní obvod

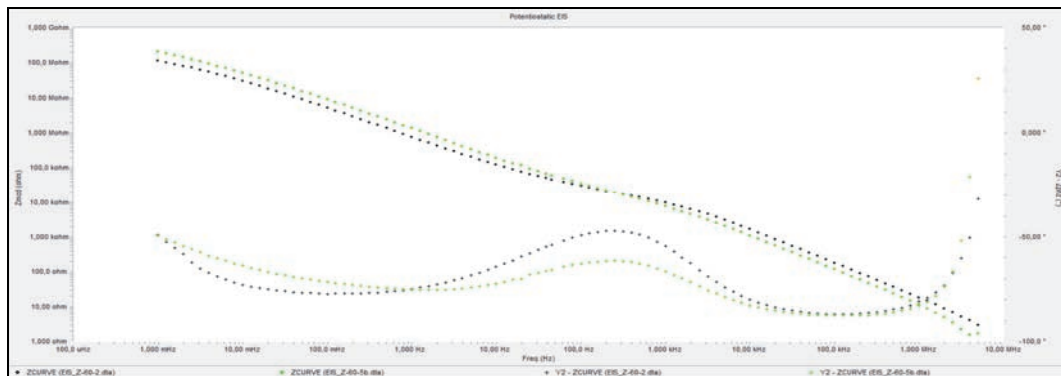
Úvod

Slitiny zirkonia jsou díky svým mechanickým vlastnostem, odolnosti proti korozi a nízké absorpci neutronů používány pro pokrytí palivových článků v tlakovodních jaderných reaktorech (PWR). U jaderných reaktorů se musí přísně dbát na bezpečnost, proto je nutné znát chování těchto slitin při kritických podmínkách, jako je třeba teplota vysoce nad provozním limitem. Jedním z nehodových scénářů je LOCA (Loss of coolant accident), kdy do primárního okruhu elektrárny není čerpána chladicí voda a slitiny zirkonia podléhají za zvyšující se teploty silné oxidaci. Při reakci je uvolňováno teplo a značné množství vodíku. LOCA testy simulují tyto podmínky, při nichž mimo intenzivní vysokoteplotní oxidace dochází také k degradaci mechanických vlastností. Dojít může k vyduť materiálu (ballooning) a následnému prasknutí (bursting). To by znamenalo odhalení paliva prostředí aktivní zóny a následné natavení. Při LOCA podmínkách rychle roste tloušťka oxidické vrstvy a vznikají v ní mikrotrhliny a póry. Cílem testů je pochopit, jak se mění vlastnosti materiálu a jeho schopnost odolat prasknutí. Tato práce byla zaměřena na studium impedančních parametrů vzorků po testech LOCA, prováděných na UJP Praha. Z nich byly identifikovány změny v morfologii a další vlastnosti korozních vrstev. Během práce bylo vyvíjeno optimální uspořádání cely pro ex-situ měření, hodnocen byl například způsob izolace vzorku.

Použité metody

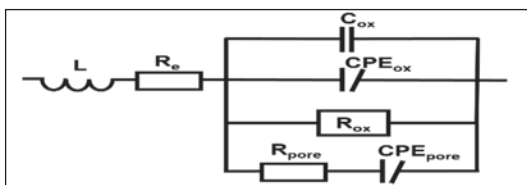
K měření byla využita elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) pomocí potenciostatu Gamry Reference 600+. Získaná data byla programem ZSimpWin aproximována impedancí ekvivalentního obvodu (viz Obr. 2), čímž byl charakterizován přenos náboje přes vrstvu oxidu.

Výsledky



Obr. 1: Bodeho diagram vykreslený v programu Gamry Analyst

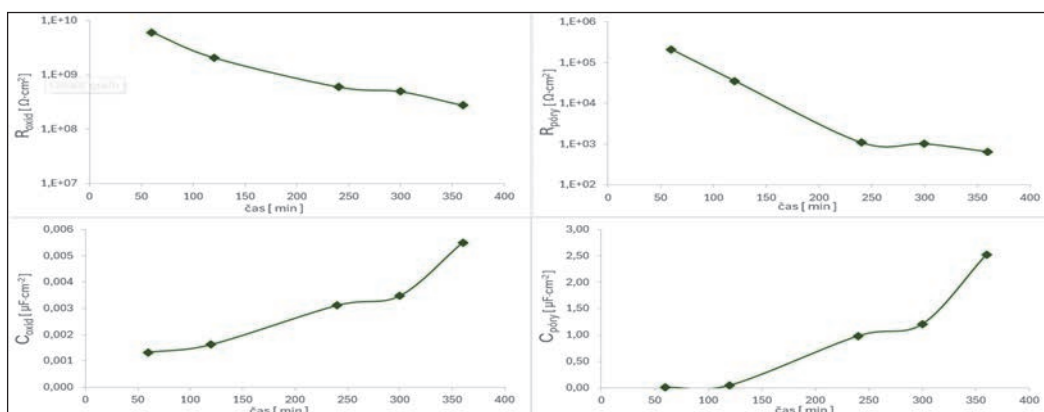
V rámci této práce bylo měřeno pět vzorků s různými časy expozice při LOCA testech za teploty 800 °C. Naměřená data byla v softwaru Gamry Framework zaznamenána do impedančních spekter. Spektra lze vyjádřit v Bodeho diagramu (viz Obr. 1), kde je zaznamenán modul impedance a fázový úhel v závislosti na frekvenci. Tato data byla dále v programu ZSimpWin analyzována pomocí ekvivalentního obvodu RL(CQR(QR)) (viz Obr. 2). Jednotlivé prvky v obvodu mají fyzikální význam odpovídající paralelnímu přenosu náboje přes kompaktní oxid a přes póry a trhliny v oxidu. Z hodnot prvků je poté možné určit přenosové vlastnosti vrstvy (viz Obr. 3).



Obr. 2: Ekvivalentní obvod RL(CQR(QR))

Tabulka 1: Hmotnostní přírůstky na vzorcích

Expozice [min]	60	120	240	300	360
ΔG [mg/dm ²]	215,9	269,3	361,4	386,5	430,2



Obr. 3: Závislosti odporů a kapacit celého oxidu a pórů na čase expozice

Tabulka 2: Získané odpory oxidu v MΩ·cm² pro různé typy izolace vzorků 60-360 minut expozice

Typ izolace	60	120	240	300	360
a)	449	136	54	118	124
b)	3190	1097	320	269	151



Obr. 4: Izolace pomocí pásky 3M-470 (a), Izolace přtlakem silikonového těsnění (b)

Závěry a diskuse

Nejprve bylo potřeba zvolit ideální způsob izolace elektrod pro ex-situ měření. Typ a) nepřinášel konzistentní výsledky, proto pro další práci byl vždy využit typ b). Z grafů (viz Obr. 3) je vidět, že celkový odpor oxidu velice rychle klesá s dobou pre-expozice. Stejně tak klesá i odpor v pórech, který je však v porovnání s odporem oxidu zanedbatelný. Kapacita oxidu oproti očekávání také rostla, což je nejspíš způsobeno velikou porozitou vrstvy. Kapacita jednotlivých pórů také rostla, jelikož se póry s časem zvětšují a roste plocha jejich stěn. V plánu je dále sledování změn při dlouhodobé expozici elektrolytu K₂SO₄ a analýza morfologie na SEM.

Literatura

- BONING, H.; et al. Effect of Heating Rate on Hydride Reorientation Behavior of Zirconium Alloy Tubes under Non-Stress Loading, 2024. Reaserch Gate. (accessed Nov 13, 2025).
- SIDDARTH, S. Impact of hydrogen on rupture behaviour of Zircaloy-4 nuclear fuel cladding during loss-of-coolant accident: a novel observation of failure at multiple locations, 2020. Reaserch Gate. (accessed Nov 13, 2025).
- ALEXANDROS, L.; et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy-A Tutorial, 2023. ACS publications. (accessed Nov 13, 2025).

ANALÝZA OXIDICKÝCH VRSTEV VYTVOŘENÝCH NA KOROZIVZDORNÝCH OCELÍCH V SUPERKRITICKÝCH PODMÍNKÁCH

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

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

Klíčová slova: koroze; korozní odolnost; XPS; 800H; 310S; superkritická voda

Úvod

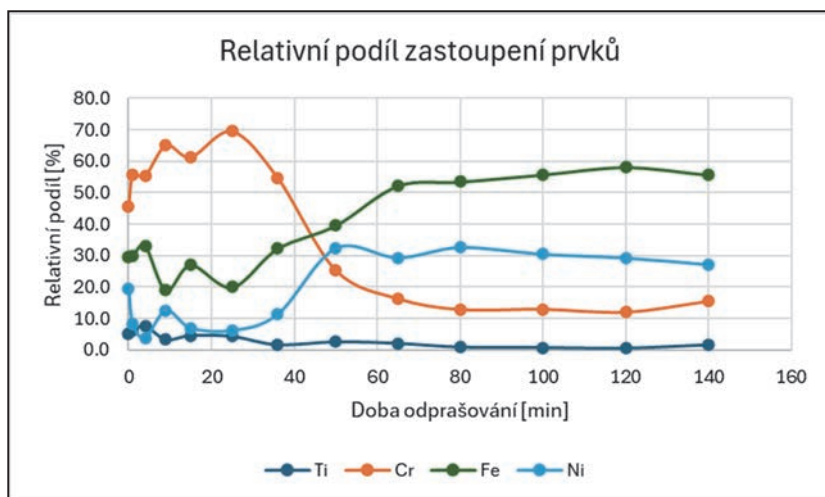
Superkritické podmínky, charakteristické současným překročením kritické teploty a tlaku vody, vytvářejí prostředí s výrazně odlišnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi, v němž se koroze kovových materiálů chová odlišně od běžných vysokoteplotních režimů. Využití superkritické vody se uvažuje například v návrzích superkritických vodních reaktorů (SCWR), jejichž provoz by nevyhnutelně vystavoval konstrukční materiály dlouhodobému působení média o teplotách přesahujících 374 °C. Za těchto podmínek může docházet k intenzivní oxidaci, ke změnám rozpustnosti korozních produktů a k tvorbě vrstev, jejichž stabilita a složení zásadně ovlivňují výslednou degradaci povrchu. Austenitické slitiny s vyšším obsahem chromu a niklu představují v energetice běžně používané materiály, ale jejich chování v superkritických podmínkách stále není dostatečně popsáno. Cílem této práce je analyzovat oxidické vrstvy vytvořené na slitinách 800H a 310S během expozice superkritické vodě při 380 °C a vytvořit základ pro následné porovnání s druhou sadou vzorků exponovaných při 500 °C. Pozornost je věnována zejména hloubkovým profilům získaným rentgenovou fotoelektronovou spektroskopií a jejich využití k posouzení chemického složení a rozvoje korozních vrstev v závislosti na teplotě a složení materiálu.

Použité metody

Expozice vzorků byla provedena v autoklávových smyčkách obsahujících superkritickou vodu s koncentrací rozpuštěného kyslíku 150 ppb. Vzorky slitin 800H a 310S byly vystaveny teplotě 380 °C, přičemž po ukončení experimentu byly očištěny ultrazvukově a ethanolem bez jakékoli další mechanické úpravy povrchu, aby nedošlo k ovlivnění charakteru vzniklých korozních vrstev. Povrchová analýza byla následně provedena metodou rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS), která spočívá v ozáření vzorku rentgenovým zářením a detekci emitovaných fotoelektronů s charakteristickou kinetickou energií. Tato technika umožňuje sledovat elementární složení s hloubkou do několika atomárních vrstev. Vzhledem k tomu, že XPS je citlivé pouze na velmi tenkou povrchovou oblast, byl pro získání hloubkových informací využit postupný proces odprašování argonovými ionty. Ten umožnil sledovat vývoj relativních koncentrací prvků v závislosti na době leptání a odhadnout tloušťku a charakter korozní vrstvy u obou slitin [1].

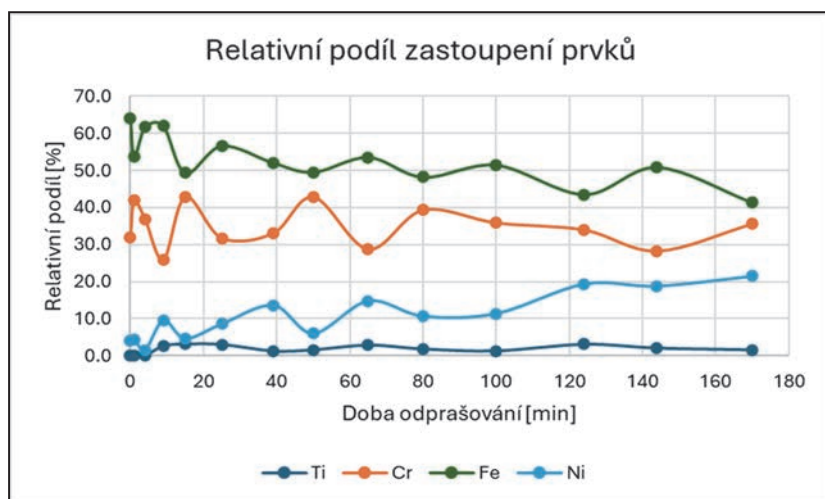
Výsledky

Analýza vzorků exponovaných při 380 °C ukázala výrazně odlišnou hloubku a charakter korozních vrstev u obou slitin. U 310S zůstával podíl kyslíku i po 170 minutách odprašování kolem 35 %, což naznačuje hlubší oxidickou vrstvu, pravděpodobně související s nižším obsahem niklu. Slitina 800H vykazala po 140 minutách odprašování pokles kyslíku na přibližně 10 %, tedy rychlejší přechod ke kovovému podkladu. U této slitiny byl navíc pozorován výrazný nárůst uhlíku po zhruba 65 minutách leptání (až nad 25 %), který může odpovídat rozhraní původního povrchu nebo nedokonale odstraněné předexpoziční kontaminaci. Mimo tuto oblast však byl obsah uhlíku nízký a v úsecích 1–50 minut se pohyboval blízko detekčního limitu. Naopak u slitiny 310S se uhlík po celou dobu odprašování vyskytoval pouze ve stopových hodnotách. Ve všech hloubkách obou materiálů byl dále detekován hliník, nejspíše v důsledku současné expozice jiného Al-obtíženého vzorku. Celkové hloubkové profily potvrzují, že 800H tvoří tenčí oxidické vrstvy, zatímco 310S si udržuje výrazný podíl oxidů i ve větších hloubkách.



Obr. 1: Relativní podíl vybraných prvků ve slitině 800H

Z grafu na Obr. 1 je patrné postupné přibližování se složení hodnotám podkladového kovu. S dobou odprašování roste podíl železa a niklu a klesá obsah chromu. Výrazná změna nastává kolem 65 minut, což odpovídá hranici původního povrchu. Titan byl během měření převážně na úrovni detekčního limitu.



Obr. 2: Relativní podíl vybraných prvků ve slitině 310S

Graf na Obr. 2 ukazuje plynulý úbytek železa a chromu a nárůst niklu s dobou odprašování. Tento trend odpovídá nižšímu obsahu niklu ve slitině 310S oproti 800H. Titan byl po celou dobu blízko detekčnímu limitu. Nepřítomnost prudké změny složení naznačuje rovnoměrněji vyvinutou korozní vrstvu.

Závěry a diskuse

Složení korozních vrstev u obou slitin odpovídá očekávanému chování austenitických materiálů vystavených superkritické vodě. V korozních vrstvách bylo zjištěno velmi nízké množství uhlíku, často blízké detekčnímu limitu, což představuje nový poznatek vhodný k dalšímu sledování. U slitiny 800H byl navíc pozorován výrazný nárůst uhlíku kolem 65 minut odprašování a jeho následný mírný pokles; tento jev může souviset s úpravou povrchu před expozicí nebo s uhlíkem běžně přítomným ve slitině. Získané výsledky tvoří základní rámec pro porovnání s druhou sadou vzorků exponovaných při 500 °C, kde bude možné detailněji posoudit vliv teploty na vývoj oxidických vrstev i na změny elementárního složení.

Literatura

1. LARSON, D. T. Surface analytic techniques in corrosion science. Corrosion Science, 1979, 19(7), 657-673. ISSN 0010-938X. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(79\)80066-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(79)80066-9).

FORMULACE A HODNOCENÍ ALTERNATIVNÍCH AUTOMOBILOVÝCH BENZÍNŮ S NÍZKÝM OBSAHEM AROMÁTŮ

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

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

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

Úvod

Aromáty v automobilovém benzínu (BA) umožnily vývoj moderních vysokooktanových BA a jsou žádanou složkou díky jejich nízké těkavosti, vysokému energetickému obsahu na jednotku objemu. Výroba aromátů je navíc zdrojem vodíku pro rafinérii. Pro jejich produkci byly vyvinuty „state of the art“ procesy – FCC a katalytické reformování na Pt katalyzátorech. Dříve neomezené mísení aromátů však bylo postupně limitováno s ohledem na jejich nevýhody, jakými jsou toxicita obecně, karcinogenita benzenu, tvorba uhlíkatých částic při spalování [1] a zvýšené množství nespálených uhlovodíků ve výfukových plynech, vzniklých spalováním BA. Za nejpokročilejší komerční formulaci BA lze považovat reformulovaný benzin v Kalifornii, USA, fáze 3 [2] (CARB RFG), který obsahuje max. 25 % v/v aromátů, oproti Evropské EN 228 [3], která limituje obsah aromátů na max. 35 % v/v. V roce 2005 byl v Austrálii firmou BP vyvinut BA „Opal“ [4], obsahující max. 5 % v/v aromátů, s cílem chránit zdraví a životní prostředí původních obyvatel. Dalším typem nízkoaromatického BA je palivo E85 [5], které je směsí benzínu a čistého ethanolu a obsahuje do 10,5 % v/v aromátů, ale je vhodný jen pro „flexi-fuel“ automobily. Ze všech paliv benzinového typu nejméně aromátů obsahuje benzin pro malé spalovací motory (zahradní techniku) [6], a to max. 0,7 % v/v, z důvodu absenci třicestných katalyzátorů u této techniky a kvůli tomu, že při tankování uživatel je v přímém kontaktu s benzinem.

Cílem práce bylo pomocí metod uvedených v EN 228 analyzovat vlastnosti komponent vhodných pro laboratorní přípravu BA, následně vytvořit model mísení, pomocí něho navrhnout několik formulací nízkoaromatického BA a tyto formulace analyzovat.

Použité metody

Tabulka 1: Analytické metody použité pro analýzu komponent a připravených formulací

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, 1 ml vzorku
ČSN EN 3405	Destilační zkouška	Herzog HDA 620, Normalab NDI 440, 100 ml vzorku
ČSN EN ISO 22854	Obsah kyslíkatých látek	Agilent 6890 N, GC-FID, 1 ml vzorku
ČSN EN ISO 22854	Uhlovodíkové složení	Agilent 6890 N, GC-FID, 1 ml vzorku

Výsledky

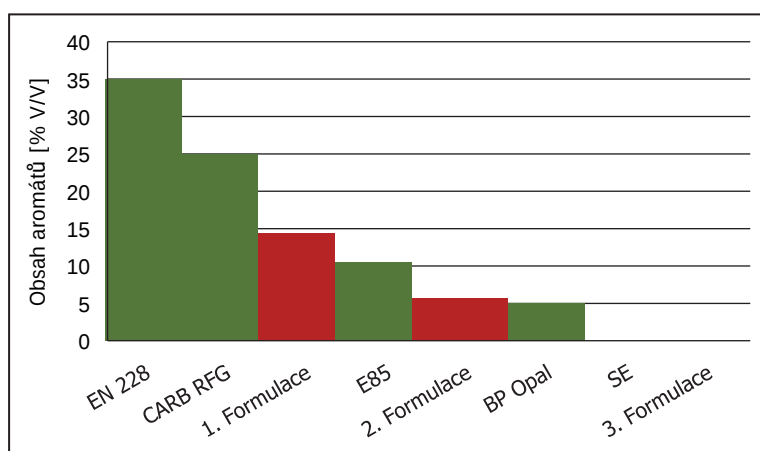
Byla vytvořena databáze vlastností 33 složek BA a vyvinut model mísení BA v MS Excelu. Na základě validace modelu byly navrženy nelineární korekční indexy pro destilační parametry E70 a E100 pro izomerát a ETBE. Pomocí modelu byly navrženy 3 formulace nízkoaromatického BA (Tabulka 2) založené na směsi izomerátu, alkylátu, ETBE (základ) a alternativně těžkého reformátu, těžkého benzínu z hydrokraku a cyklohexanu. Formulace z modelu byly laboratorně připraveny a analyzovány. Bylo dosaženo dobré shody mezi výsledky výpočtu a z laboratoře.

Formulace 1, obsahující těžký reformát, splňovala všechny požadavky normy EN 228, měla OČVM 99,9 a celkový obsah aromátů činil 14,4 % v/v. Tato formulace tudíž může být označována jako nízkoaromatický BA. Formulace 2, využívající těžký benzin z hydrokraku, obsahovala 5,7 % v/v aromátů a splňovala další požadavky EN 228 s výjimkou hustoty ($709,3 \text{ kg/m}^3$ oproti min. 720 kg/m^3). Byla velmi podobná BA „Opal“. Formulace 3, využívající cyklohexan, obsahovala 0,7 % v/v aromátů a splňovala další požadavky EN 228, až na parametr E100. Výsledná směs byla téměř nearomatická a byla blízká benzinu pro zahradní techniku. Formulace 2 a 3 mohou být využity jako základ pro další vývoj nízkoaromatických formulací.

Tabulka 2: Optimalizované složení a klíčové vlastnosti nízkoaromatického BA

Formulace (% v/v)	1	2	3
Alkylát	33,4	34	21
Izomerát	30	30	31
ETBE	22	22	22
Těžký reformát	14,6	–	–
Těžký benzin HC	–	14	–
Cyklohexan	–	–	26
OČVM	99,9	95	95,8
Hustota _{15 °C} (kg/m ³)	720	709,3	719,4
Aromáty (% v/v)	14,4	5,7	0,7
E70 (% v/v)	27,2	29,6	36,2
E100 (% v/v)	67,4	68,6	92,9
E150 (% v/v)	93,3	95,1	98,6

Porovnání obsahu aromátů v navržených formulacích a v komerčních BA obsahuje Obr. 1.

**Obr. 1: Porovnání normovaného maximálního obsahu aromátů s navrženými formulacemi**

Závěry a diskuse

Z 33 složek vytvořené databáze komponent BA bylo vybráno 6 pro formulaci nízkoaromatického BA. Na základě validace navrženého modelu mísení byly stanoveny nelineární korekční indexy pro destilační parametry E70 a E100 u izomerátu a ETBE. Pomocí modelu byly navrženy 3 formulace nízkoaromatického BA. Podařilo se připravit BA dle EN 228 s pouze 14 % v/v aromátů a benzin s 0,7 % v/v aromátů podobný formulaci pro zahradní techniku, který ale nesplňoval parametr E100 dle EN 228. Hlavními problémy při formulaci nízkoaromatických BA splňujících EN 228 byly nízká hustota a body varu nearomatických složek s přijatelným OČ a limitovaný obsah kyslíku. Pro průmyslovou výrobu nízkoaromatického BA by bylo vhodné revidovat současnou EN 228 – snížit minimální hustotu na 710 kg/m³ a zvýšit povolený obsah kyslíku na 5,7 % m/m.

Literatura

1. PAISI, N.; KUSHTA, J.; POZZER, A.; VIOLARIS, A.; LELIEVELD, J. Health effects of carbonaceous PM2. 5 compounds from residential fuel combustion and road transport in Europe. *Scientific Reports* 2024, 14 (1), 1530. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-024-51916-9>.
2. CARB. *California Reformulated Gasoline Regulations*; California Air Resources Board, 2014.
3. ČSN EN 228+A1. *Motorová paliva-Bezolevňaté automobilové benziny. Technické požadavky a metody zkoušení*; Praha, 2018.
4. BP. *Product specification: OPAL*; 2004.
5. ČSN EN 15293. *Motorová paliva - Ethanol E85 - Technické požadavky a metody zkoušení*, Praha, 2019.
6. ČSN EN 17867. *Benzinová paliva pro malé spalovací motory – Technické požadavky a metody zkoušení*, Praha, 2023.

VYUŽITÍ NIKLOVÝCH KATALYZÁTORŮ PŘI METHANIZACI OXIDU UHLIČITÉHO V BIOPLYNU

Jan Beneš, doc. Ing. Tomáš Hlinčík, Ph.D.

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

Klíčová slova: methanizace; bioplyn; katalyzátor; nikl; oxid uhličitý; Power-to-Gas

Úvod

Power-to-Gas (PtG) patří mezi technologie umožňující akumulaci energie z obnovitelných zdrojů například pomocí katalytické methanizace. Tato technologie využívá oxid uhličitý obsažený v bioplynu a elektrolyticky vyrobený vodík (H_2) k výrobě syntetického zemního plynu (SNG). Takto vyrobený zemní plyn je pak možné využít přímo v rozvodné síti [1, 2]. Pro toto využití oxidu uhličitého byl v rámci této výzkumné práce připraven a následně testován katalyzátor na bázi oxidu nikelnatého nanoseného na $\gamma-Al_2O_3$.

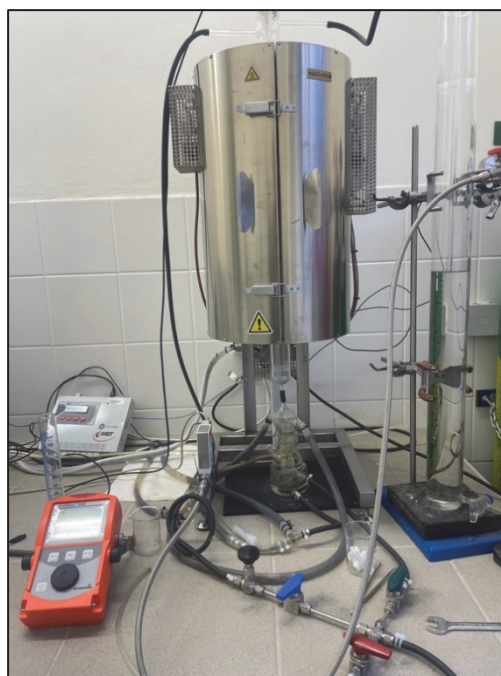
Použité metody

Katalyzátor byl připraven pomocí impregnační metody. Do kádinky obsahující 20% roztok $Ni(NO_3)_2$ zahřátý na $70\text{ }^{\circ}C$ byla přidána $\gamma-Al_2O_3$. Směs byla za občasného promíchání ohřívána 60 minut. Po zahřívání byla provedena filtrace a vzorky katalyzátoru obsahující nanosenou vrstvu $Ni(NO_3)_2$ byly vysušeny v sušárně a následně vypáleny. Celý proces byl opakován pětkrát pro vyšší zastoupení NiO v katalyzátoru. Obsah oxidu byl naměřen metodou XRF [3]. Měření specifického povrchu katalyzátoru proběhlo pomocí metody BET [4]. A k určení krystalové struktury byla použita metoda XRD.

Reálná účinnost katalyzátoru byla testována v reaktorech na 3 různých plynech (modelový bioplyn, bioplyn s příměsí amoniaku a modelové směsi obsahující CO_2 a H_2). Katalyzátor byl umístěn společně s termočlánkem do reaktoru, ten byl nejprve propláchnut dusíkem a poté byl katalyzátor redukován H_2 při teplotě $390\text{ }^{\circ}C$ po dobu 3 h. Následně byl reaktor ochlazen na $300\text{ }^{\circ}C$. Následně byl do reaktoru puštěn testovaný plyn a byl indikován začátek reakce. Obsah CO_2 a CH_4 ve výstupním plynu z reaktoru byl měřen pomocí přístroje Multitec® 540.



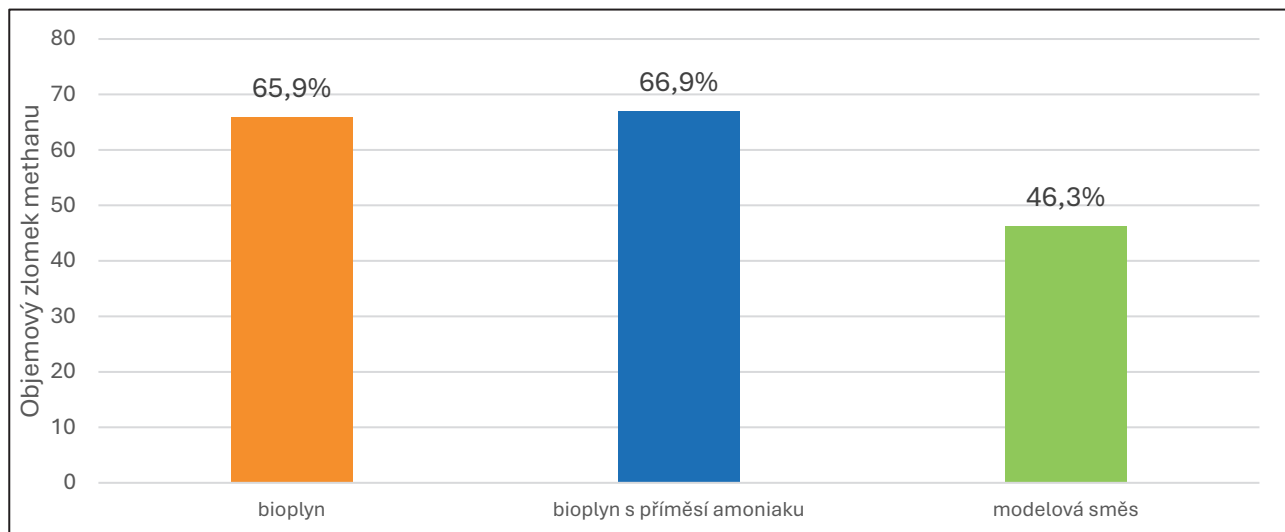
Obr. 1: Aparatura pro impregnaci



Obr. 2: Reaktor

Výsledky

Během měření v reaktoru bylo zjištěno, že nejvyšší naměřené obj.% CH₄ u jednotlivých testovaných plynů bylo: u modelového bioplynu 65,9 % obj., u bioplynu s příměsí amoniaku 66,9 % obj. a u modelové směsi CO₂ s CH₄ 46,3 % obj., viz Obr. 3.



Obr. 3: Objemový zlomek methanu ve výstupním plynu z reaktoru pro testované plyny

Závěry a diskuse

Z výsledků měření v laboratorní aparatuře je zřejmé, že katalytická methanizace není významně ovlivněna přítomností stopového množství amoniaku v bioplynu. Konverze v případě bioplynu a bioplynu s amoniakem byly prakticky totožné, což potvrzuje, že testovaná koncentrace amoniaku nepůsobí inhibičně na aktivní místa katalyzátoru. Nižší obsah methanu ve výstupním plynu byl pozorován pouze u stechiometrické směsi, CO₂ a H₂, což souvisí s absencí methanu na vstupu do reaktoru a nutností jeho úplné tvorby během reakce. Tyto výsledky ukazují, že přímá methanizace reálných bioplynných směsí je stabilní i při přítomnosti běžných kontaminantů, jako je amoniak.

Literatura

1. LANNI D., MINUTILLO M., CIGIOTTI V., PERNA A., Biomethane production through the power to gas concept: A strategy for increasing the renewable sources exploitation and promoting the green energy transition, *Energy Conversion and Management*, Volume 293, 2023, 117538, ISSN 0196-8904, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117538>.
2. LEHNER, M., TICHLER, R., STEINMÜLLER, H., & KOPPE, M. (2014). *Power-to-Gas: technology and business models*. Springer.
3. ACQUAFREDDA, P. "XRF technique" *Physical Sciences Reviews*, vol. 4, no. 8, 2019, pp. 20180171. <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0171>.
4. PRIYA S., ARCHIT D., CHUNGSIK J., XUEPENG D., YONGHUL G. Ch., and LI-CHIANG L. *The Journal of Physical Chemistry C* 2019 123 (33), 20195-20209 DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02116.

DEHYDROGENACE ETHANOLU NA ACETALDEHYD POMOCÍ ALTERNATIVNÍCH KOVOVÝCH KATALYZÁTORŮ NA SiO_2

Bc. Stanislav Birošík, doc. Ing. Pavel Šimáček, Ph.D.

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

Klíčová slova: udržitelnost; dehydrogenace; Guerbertova reakce; ethanol; katalyzátor

Úvod

V chemickém průmyslu je stále větší snaha využívat obnovitelné suroviny a vyvíjet postupy, které jsou dlouhodobě udržitelné. Jednou z látek je třeba ethanol. Jeho výroba je dnes možná z biomasy a může sloužit jako výchozí surovina pro řadu dalších chemikálií.

Jedním z možných způsobů zpracování ethanolu je Guerbertova reakce, která vede k tvorbě vyšších alkoholů. Tato reakce probíhá v několika krocích, z nichž první je dehydrogenace ethanolu na acetaldehyd, acetaldehyd podléhá v druhém kroku aldolové-kondenzaci a vzniklý krotanaldehyd je hydrogenován na butanol. Dehydrogenace ethanolu probíhá za vyšších teplot a je zcela zásadní pro následující reakční kroky a výtěžek butanolu.

Dehydrogenace je katalyzovanou reakcí. V dřívějších experimentech byl použit katalyzátor na bázi mědi, který zpočátku byl aktivní s vysokou konverzí ethanolu, ale při delším používání ztrácel aktivitu. Hlavní problém spočíval v tom, že docházelo k sintraci aktivní fáze, což vedlo ke ztrátě aktivity katalyzátoru.

Z tohoto důvodu se tato práce zaměřuje na testování katalyzátorů obsahujících různé aktivní fáze. Na základě rešerše byly vybrány tři aktivní kovy: nikl, kobalt a zinek [1, 2, 3, 4, 5, 6], z nichž každý byl vždy nanesený na pevný nosič na bázi oxidu křemičitého. Pro porovnání byl připraven i nový katalyzátor mědi na stejném nosiči. Acetaldehyd je vysoce reaktivní produkt podléhající aldolové kondenzaci při nízkých teplotách. Z tohoto důvodu byl jako nosič vybrán SiO_2 s vysokým specifickým povrchem a amfoterními vlastnostmi, aby byly potlačeny následné reakce, aldolové kondenzace.

Použité metody

Metoda syntézy katalyzátorů byla založena na mokré impregnaci na nosič SiO_2 . Nejprve byl připraven nasycený roztok prekursoru, který byl pomalu přidáván k SiO_2 předem dispergovanému ve vodě, aby bylo možné udržet konstantní míchání na magnetickém míchadle. Roztok s prekurzorem a SiO_2 byl míchán po dobu 24 hodin a následně se vypařovala voda při 75 °C. Pro dosažení hustší konzistence již nebylo možné pokračovat v míchání, proto byla směs převedena do sušárny a sušena při 120 °C po dobu 24 hodin. Vysušený katalyzátor byl poté podroben granulaci na velikostní frakci 0,224 – 0,560 mm. Tento katalyzátor se ještě dal na TGA, aby byla určena vhodná teplota kalcinace a ztráta vlhkosti a těkavých složek. Na základě těchto výsledků byly všechny katalyzátory kalcinovány při 450 °C po dobu 6 hodin. Tyto katalyzátory byly dále charakterizovány metodami pro charakterizaci katalyzátoru.

Reakce byla prováděna v průtočném reaktoru v podmínkách 300 °C a 320 °C s tlakem pohybujícím se v rozmezí 1,4 - 1,6 bar. Produkty byly odebírány v daných intervalech po 6 hodinách a analyzovány metodami vhodnými pro měření produktů po reakci.

Metody pro charakterizaci katalyzátoru: ICP, TPR (H_2), TPD (CO_2 , NH_3), TGA, fyzisorpce, XRD.

Metody pro měření produktů po reakci: GC-FID a RGA.

Výsledky

Charakterizace připravených katalyzátorů ukázala výrazné rozdíly v jejich struktuře i aktivitě. Měření N_2 -fyzisorpce potvrdilo, že všechny vzorky mají převážně mezoporézní charakter s izotermami typu IV a hysterezní smyčkou H3. Impregnace tedy snížila specifický povrch, či nikoliv? Koncentrace kovů stanovených metodou ICP-OES pro dané datum byly zatím získány analýzou nikelnatého a zinečnatého katalyzátoru viz Tab. 1.

Tabulka 1: Obsah kovů na katalyzátoru

Katalyzátor	Fe	Ni	Ca	Zn
	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
Ni/SiO ₂	1 034	93 443	155	46
Zn/SiO ₂	31	117	215	120 310

Výsledky XRD potvrdily rozdíly ve struktuře jednotlivých katalyzátorů. U Zn/SiO₂, Cu/SiO₂ a Ni/SiO₂ byly jednoznačně identifikovány difrakční linie odpovídající krystalickým oxidickým fázím. V amorfní oblasti nebyly pozorovány žádné reflexe SiO₂, což potvrzuje amorfní charakter nosiče. Naopak u Co/SiO₂ se neobjevily žádné krystalické píky kobaltových oxidů, což ukazuje na velmi vysokou disperzi nebo vznik nanokrystalické až téměř amorfní kobaltové fáze.

Analýzy TPR(H₂) a TPD(CO₂, NH₃) nebyly v době zpracování příspěvku dostupné z důvodu vysoké vytiženosti přístrojů. Budou však doplněny později, protože výsledky z těchto technik jsou klíčové pro popsání následných reakcí (aldolová kondenzace), či bočních reakcí (dehydratace).

Kapalné produkty byly vyhodnoceny metodou GC-FID, která ukázala rozdíly v aktivitě jednotlivých katalyzátorů. Nejvyšší konverze ethanolu byla dosažena na nikelnatém katalyzátoru, zatímco zinkový katalyzátor vykazoval nejvyšší podíl kapalných vedlejších produktů. Pro kontrolu byl měřen také samotný nosič SiO₂, u kterého se potvrdilo, že není aktivní ve studované reakci.

Produktem dehydrogenace ethanolu je acetaldehyd s teplotou varu 20,2 °C. Z tohoto důvodu může docházet ke špatné separaci plynné a kapalné části produktu v separátorech. Bylo proto přistoupeno k aplikaci promývaček, které umožní absorpci acetaldehydu a tím jeho kvantitativní stanovení. Plynný produkt byl analyzován metodou RGA, aby bylo možné kvantifikovat složení plynných produktů. Analýza potvrdila, že probíhá neoxidativní dehydrogenace ethanolu, a to přítomností vodíku jako hlavního plynu, ale také malé množství dalších uhlovodíků, například ethanu, ethylenu a dalších uhlovodíků.

Závěry a diskuse

Strukturní analýza XRD ukázala výrazné rozdíly mezi katalyzátory: Zn/SiO₂ obsahoval dobře krystalické ZnO, zatímco Ni/SiO₂ a Cu/SiO₂ měly méně výrazné oxidické fáze, a Co/SiO₂ nevykazoval žádné krystalické píky. Fyzisorpční měření potvrdila, že všechny vzorky si zachovaly mezoporézní charakter nosiče. Katalytické testy ukázaly, že nejvyšší konverzi ethanolu vykazuje nikelnatý katalyzátor, zatímco zinečnatý produkuje větší množství kapalných vedlejších produktů. Analýza plynné fáze RGA potvrdila neoxidativní dehydrogenaci a vznik vodíku jako hlavního plynného produktu. Probíhá doplnění TPR/TPD měření a dlouhodobých testů stability.

Literatura

1. KAMSUWAN, T.; PRASERTHDAM, P.; JONGSOMJIT, B. Ethanol Dehydrogenation over Cobalt Catalysts Supported on Silica. *Chiang Mai Journal of Science*. 2017, 44(3), 1234-1245.
2. KUMAR, R.; et al. Catalytic Performance and Reaction Pathways of Cu/SiO₂ and ZnO/SiO₂ for Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde. *ResearchGate Preprint*. 2018.
3. OB-EYE, J.; PRASERTHDAM, P.; JONGSOMJIT, B. Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde over Different Metals Supported on Carbon Catalysts. *Catalysts*. 2019, 9(1), 66. DOI 10.3390/catal9010066.
4. MOSKOWITZ, B. a A. FRENKEL. Structure-Activity Relationships for Ethanol Dehydrogenation to Acetaldehyde by Silica-Supported Zinc Oxide Catalysts. *ACS Catalysis*. 2025, 15, 17225–17240. DOI: 10.1021/acscatal.5c03430.
5. NERAMITTAGAPONG, A.; ATTAPHAIBOON, W. a S. NERAMITTAGAPONG. Acetaldehyde Production from Ethanol over Ni-Based Catalysts. *Chiang Mai Journal of Science*. 2008, 35(1), 171–177.
6. OB-EYE, J. a B. JONGSOMJIT. Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde over Co/C Catalysts. *Engineering Journal*. 2019, 23(3), 1–11. DOI: 10.4186/ej.2019.23.3.1.

RAMANOVA SPEKTROMETRIE PRO PREDIKCI VLASTNOSTÍ ROPNÝCH FRAKČÍ POMOCÍ CHEMOMETRICKÝCH METOD

Lea Červenková, Ing. Daniel Maxa, Ph.D.

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

Klíčová slova: Ramanova spektrometrie; časově rozlišená Ramanova spektrometrie; fluorescence; chemometrie; PLS

Úvod

Ramanova spektrometrie je analytická metoda založená na neelastickém rozptylu světla molekulou. Při elastickém (Rayleighově) rozptylu nedochází k výměně energie. Jeden foton z 10^6 až 10^8 je ovšem rozptýlen neelasticky. Molekula je excitována fotonem do vibrační hladiny a při deexcitaci emituje foton s nižší (Stokesův rozptyl) nebo vyšší (Anti-Stokesův rozptyl) energií, přičemž se vrací do vyšší nebo nižší vibrační hladiny oproti stavu před excitací. Na rozdíl od FTIR spektroskopie, která vyžaduje změnu dipólového momentu molekuly a detekuje absorpci infračerveného záření, Ramanova spektroskopie sleduje změny polarizovatelnosti molekul prostřednictvím rozptylu laserového záření. Vlnové délky záření vznikajícího Ramanovým (neelastickým) rozptylem odrážejí změny vibračních energií chemických vazeb, tím jsou charakteristické pro strukturu molekul. Hlavním limitujícím faktorem Ramanovy spektrometrie je fluorescence, která může zakrýt Ramanův signál. Fluorescence vzniká excitací elektronu na vyšší energetickou hladinu a jeho následnou deexcitací, při níž je vyzářen foton. Mění se energie elektronu. U Ramanova rozptylu se rozdíl energií projeví změnou vibrační energie molekuly (vazby). Fluorescence ($\sim 10^{-9}$ až 10^{-7} s) je pomalejší, než Ramanův rozptyl ($\sim 10^{-14}$ s). Intenzita fluorescence a Ramanova signálu závisí na excitační vlnové délce, výkonu laseru, integračním čase a teplotě vzorku. Pro potlačení fluorescence při měření Ramanových spekter je mnohdy třeba některé z těchto podmínek optimalizovat. Spektra ropných středních destilátů představují velké množství dat, jejichž přímá interpretace je obtížná. K identifikaci vztahů mezi spektrálními daty a fyzikálně-chemickými vlastnostmi vzorků, které nejsou ze spekter přímo čitelné, se využívají chemometrické metody využívající matematické postupy pro popis korelací mezi komplexními analytickými daty a složením nebo vlastnostmi látek a směsí. Regresní metoda Partial Least Squares (PLS) umožňuje zpracování dat s mnoha korelovanými proměnnými (například absorpenci při různých vlnových délkách) vyhledáním lineárních kombinací spektrálních dat, které optimálně predikují požadované parametry, například hustotu, obsah dusíku či cetanové číslo.

Cílem této práce bylo vyvinout regresní PLS model pro predikci vybraných fyzikálně-chemických vlastností ropných destilátů s využitím procesního Ramanova spektrometru a ověřit jeho použitelnost. Hlavní motivací je nahrazení časově náročných laboratorních analýz a umožnění online procesního monitoringu parametrů, které lze jinak stanovit pouze laboratorně.

Použité metody

Měření Ramanových spekter byla prováděna dvěma přístupy:

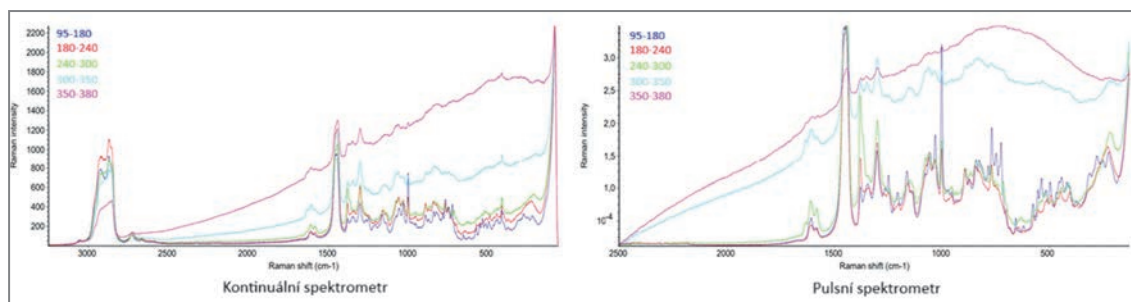
Kontinuální laserovou excitací o vlnové délce 785 nm. Použitý přístroj (MarqMetrix All-In-One) byl vybaven ponornou sondou vkládanou přímo do vzorku. Integrační čas byl nastaven na 200 ms, výkon laseru 450 mW a průměrováno bylo 10 spekter.

Pulsní laserovou excitací 532 nm s metodou časového rozlišení, která využívá skutečnosti, že fluorescence je opožděna oproti Ramanovu rozptylu. Aplikace virtuální časové brány umožňuje získat spektra s potlačením fluorescence. Detekce probíhá v krátkém časovém intervalu po excitaci pulsem (celkem řádově miliony pulsů). Použitý přístroj (Timegate PicoRaman M3) byl vybaven pro měření skrz vzorkovnici. Virtuální brána byla nastavena na 6,30–6,48 ns, celkový čas měření byl 160 s.

Vzorky zahrnovaly ropné destiláty o známých predikovaných vlastnostech s různými destilačními rozmezími: 95 – 180 °C, 180 – 240 °C, 240 – 300 °C, 300 – 350 °C a 350 – 380 °C. Měření byla prováděna při laboratorní teplotě.

Výsledky

Analýza spekter měřených kontinuálně prokázala silnou fluorescence u vzorků s vyšším destilačním rozmezím (viz Obr. 1). Korelace intenzit fluorescenčního pozadí s chemickými vlastnostmi vzorků byla nejvyšší pro obsah dusíku ($R^2 = 0,60$), polyaromatických uhlovodíků ($R^2 = 0,51$) a kinematickou viskozitu ($R^2 = 0,50$). Tyto hodnoty byly ovšem omezené chybějícími daty a neúplným pokrytím vlastností u všech vzorků. Vizuálně nejvíce fluorescenční byly tmavší vzorky, nicméně nebyla provedena numerická klasifikace barev. Optimalizace měřicích podmínek (snížení výkonu, úprava integračního času, průměrování) vedla ke snížení celkové intenzity signálu, avšak fluorescenční pozadí se nepodařilo odstranit. Tento limitující faktor vedl k využití časově rozlišené pulsní spektrometrie, která umožnila potlačení fluorescence, snížení šumu a získání čistších spekter vhodných pro následnou chemometrickou analýzu (viz Obr. 1).



Obr. 1: Porovnání Ramanových spekter ropy při různých destilačních rozmezích naměřených na kontinuálním a pulsním spektrometru

Závěry a diskuse

Fluorescence představuje hlavní limitující faktor pro aplikaci Ramanovy spektrometrie na střední ropné destiláty. Statisticky byla prokázána souvislost s přítomností dusíkatých a polyaromatických sloučenin. Obecně se dá říct, že fluorescence je intenzivnější pro těžší (destilačním rozmezím) a aromatictější vzorky s vyšším obsahem heteroatomů. Měřením na kontinuálním spektrometru se výrazně projevuje silná fluorescence vzorků s vyšším destilačním rozmezím. Pulsní spektrometr prokázal schopnost fluorescenci potlačit a poskytnout kvalitnější spektrální data vhodná pro tvorbu predikčního PLS modelu fyzikálně-chemických vlastností, což významně rozšiřuje možnosti využití Ramanovy spektrometrie pro střední ropné destiláty.

Tvorba PLS modelu v softwaru TQ Analyst představuje další fázi práce. Před samotnou regresí je vhodná předúprava spekter (korekce základní linie, výběr relevantních spektrálních oblastí, derivace spekter), následuje kalibrace a validace modelu.

Představená práce poskytuje podklady pro ověření využitelnosti chemometrických modelů určených k online monitoringu technologických proudů v rafinérských procesech a k rychlé charakterizaci ropných středních destilátů bez časově náročných laboratorních analýz. Je třeba zdůraznit, že odchylka procesní teploty může ovlivnit Ramanova spektra a tím použitelnost modelu.

Literatura

1. HRADECKÁ, Ivana; SVOBODOVÁ, Kateřina; VRÁBLÍK, Aleš; HONIG, Vladimír. Comparison of NIR and Raman spectroscopy for determining used cooking oil properties using chemometric methods. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, Volume 268, 2026. 105552 ISSN 0169-7439. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2025.105552>.
2. KESNER, František; Nicolet CZ. Ramanova spektroskopie: Novinky a trendy. LABOREXPO, 2024. Prezentace, online. Dostupné z: <https://gcms.cz/paper/27060>.
3. S. LI; L. K. DAI. A Fast Classification Method for Petroleum Products Based on the Raman Spectroscopy. *Spectroscopy and Spectral Analysis*; 2011; Vol. 31 Issue 10 Pages 2747-2752.
4. J. E. HODGES; K. MARCHAND; G. MONJARDEZ; J. C. C. YU. The Classification of Synthetic- and Petroleum-Based Hydrocarbon Fluids Using Handheld Raman Spectroscopy. *Chemosensors*, 2025, Vol. 13 Issue 9.

VLIV pH NA STRIPOVÁNÍ SLOŽEK Z ODPADNÍCH VOD Z JEDNOTKY POX

Ondřej Černý, doc. Ing. Pavel Šimáček, Ph.D., prof. Ing. Tomáš Herink, Ph.D.

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

Klíčová slova: sazové vody; kyanovodík; kyselina thiokyanatá, sulfan; amoniak; disociace; pH; stripování; jednotka parciální oxidace (POX); PILODIST

Úvod

„Sazové vody“ je interní označení vodní suspenze obsahující sazové částice, kovy a sledované polutanty, kterými jsou kyanovodík, kyselina thiokyanatá, sulfan a amoniak. Tato suspenze primárně vzniká na jednotce parciální oxidace (POX) a v teplárně T700 ve výrobním areálu společnosti Orlen Unipetrol RPA v Litvínově. Filtrát sazové vody byl v této práci zpracován metodou stripování. Stripování je separační proces, při kterém se plynná fáze (obvykle pára) vede proti kapalně fázi, ze které vytěšňuje těkavé složky. V tomto případě tedy dochází k odstranění výše zmíněných těkavých polutantů ze sazové vody. Jako plynná fáze pro stripování byla v této práci použita stejná surovina, resp. její plynná fáze získaná zahřátím na destilační jednotce PILODIST. Tato plynná fáze pak byla vedena proti nástřiku suroviny (sazová voda), a tím byly odstraňovány jednotlivé polutanty. U každého z 18 experimentů byl odebrán vzorek k analýze počáteční suroviny a produktu, a pokud byl experiment delší, tak byl proveden další meziodběr. U jednotlivých experimentů byl sledován pokles obsahu jednotlivých polutantů po stripování v závislosti na pH suroviny, přičemž hodnoty pH neupraveného filtrátu se pohybovaly od 8 do 9. Cílem této práce bylo potvrdit teoretické grafy disociací a úpravou pH sazové vody nalézt optimální podmínky k odstranění polutantů pod požadované limity. Látky, které jsou v nedisociované formě lze vystripovat.

Použité metody

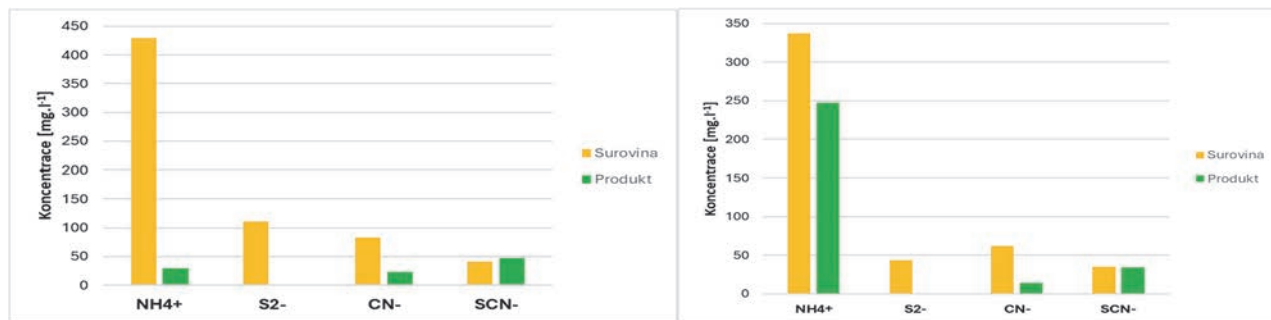
Ke stanovení CN^- a S^{2-} ve vzorku odpadních vod byla využita titrace roztokem dusičnanu stříbrného v alkalickém prostředí za přítomnosti amoniaku. Pro stanovení byl použit automatický titrátor Mettler Toledo T7. Body ekvivalence pro jednotlivé ionty byly indikovány potenciometrickým měřením oxidačně-redukčního potenciálu. Mezi kyanidovými či sulfidovými ionty v roztoku a referenční elektrodou vzniká rozdíl potenciálů, který je dle Nernstovy rovnice úměrný aktivitě daných iontů. Pokud je teplota, iontová síla a hodnota pH během stanovení konstantní, je rozdíl potenciálů úměrný koncentraci jednotlivých iontů [1].

Pro stanovení SCN^- ve vzorku odpadních vod byl využit iontový chromatograf Metrohm 940 Professional IC Vario. Jedná se o metodu, při které je využíváno rozdílné rychlosti průchodu různých látek přes chromatografickou kolonu, díky čemuž lze rozdělit původní směs na jednotlivé složky. K detekci byl použit vodivostní detektor. Koncentrace SCN^- ve vzorcích byly stanoveny po kalibraci přístroje [2].

Ke stanovení NH_4^+ byl využit přístroj HI 96733 od společnosti Hanna Instruments.

Výsledky

Na základě porovnání Obr. 1 a Obr. 2, lze vidět, že při změně hodnoty pH opravdu dochází ke změně v účinnosti odstranění polutantů, a tím se potvrzuje teoretický předpoklad, který byl stanoven před těmito experimenty. V tabulce 1 lze vidět procentuální pokles pro jednotlivé polutanty.



Obr. 1: Experiment bez změny pH (pH = 8-9)

Obr. 2: Experiment se změnou pH (pH = 6)

Tabulka 2: Procentuální pokles koncentrace jednotlivých polutantů po stripování

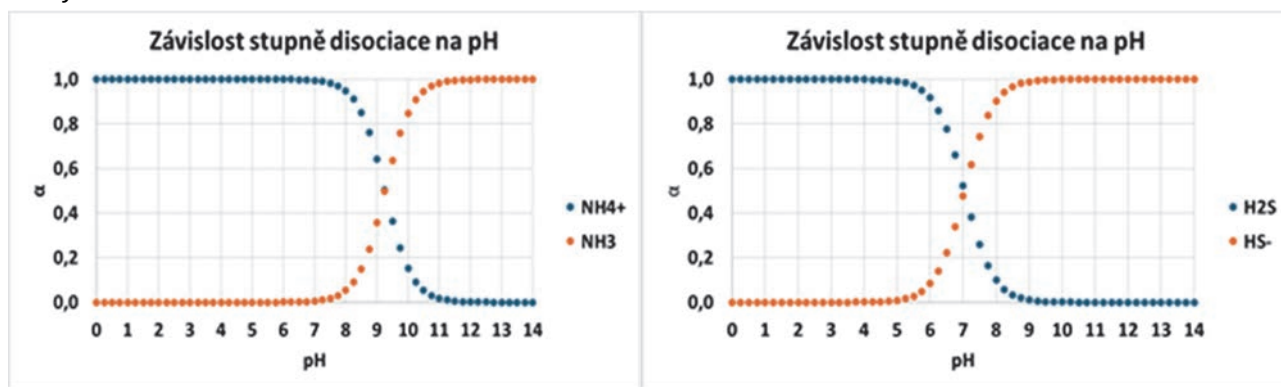
Experiment	NH ₄ ⁺	S ²⁻	CN ⁻	SCN ⁻
Bez změny pH	94,7 %	100 %	75,7 %	-13,3 %
Se změnou pH	26,7 %	100 %	77,6 %	0,9 %

Závěry a diskuse

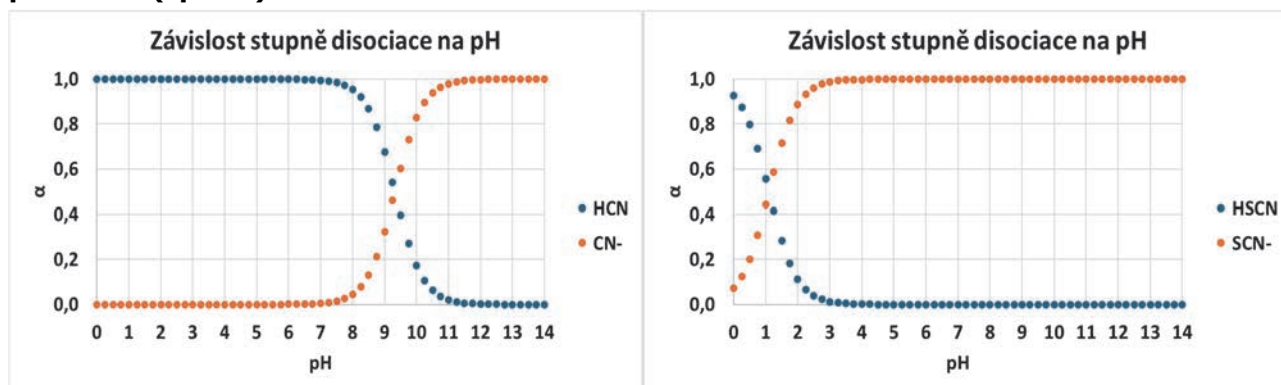
Na základě experimentů byly potvrzeny disociační grafy, které lze vidět na Obr. 3 a Obr. 4. Z výsledků experimentů lze vidět, že u sulfanu dochází ke 100% odstranění touto metodou, u ostatních iontů lze vidět, že amoniak je nutno stripovat při vyšší hodnotě pH, protože po okyselení dochází ke snížení účinnosti jeho odstraňování. U kyanidů, lze vidět, že okyselení má pozitivní vliv na účinnost odstraňování. Thiokyanatany jsme nedokázali prakticky odstranit, což vysvětluje disociační graf na Obr. 4.

Cílem experimentů, kde se měnila hodnota pH (pouze okyselením) byla především snaha o snížení obsahu kyanidů na požadovanou hodnotu 5 mg·l⁻¹, i přesto, že dojde ke zvýšení obsahu amoniaku v produktu. U amoniaku jsou vyšší limity, a to z důvodu, že amoniak může sloužit jako zdroj dusíku pro mikroorganismy na biologické čistírně odpadních vod. U sulfidů v těchto experimentech není problém a thiokyanatany rovněž nevádí tolik jako kyanidy, protože se dají také částečně zpracovat na biologické čistírně odpadních vod.

V rámci dalších experimentů by bylo vhodné zařadit více dlouhodobých experimentů, případně vyzkoušet další stripování produktu, či jiné metody, kde by se dále dalo snížit koncentrace polutantů na požadované limity.



Obr. 3: Závislost stupně disociace na pH pro amoniak (vlevo) a závislost stupně disociace na pH pro sulfan (vpravo)



Obr. 4: Závislost stupně disociace na pH pro kyanovodík (vlevo) a závislost stupně disociace na pH pro thiokyanatovou kyselinu (vpravo)

Literatura

1. Romana Smetová Rychlá. Laboratorní postup – Stanovení sulfidů a volných kyanidů v sazových vodách.
2. Romana Smetová Rychlá. Laboratorní postup – Stanovení aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů.

PŘÍPRAVA UHLOVODÍKOVÝCH PRYSKYŘIC TERMICKOU POLYMERACÍ

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

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

Klíčová slova: uhlovodíkové pryskyřice; termická polymerace; DCPD; MeDCPD

Úvod

Uhlovodíkové pryskyřice jsou nízkomolekulární polymery využívané v lepidlech, nátěrech, gumárenském průmyslu, aditivaci asfaltů či modifikaci polymerů. Jejich vlastnosti, jako kompatibilita s polymery, tepelná stabilita a mechanická odolnost, závisí na typu monomeru a způsobu polymerace. Významnou surovinou je dicyklopentadien (DCPD), přičemž při jeho zpracování vzniká jako vedlejší produkt metyldicyklopentadien (MeDCPD), který zatím není průmyslově využíván.

Cílem této práce je zvýšit hodnotu DCPD i MeDCPD přípravou pryskyřic termickou polymerací, která nevyžaduje katalyzátor a umožňuje sledovat vliv teploty, doby reakce a rozpouštědla na vlastnosti produktů. Optimalizace těchto podmínek je klíčová pro efektivní využití DCPD i pro ověření potenciálu MeDCPD jako výchozí suroviny pro pryskyřice s vyšší přidanou hodnotou.

Použité metody

V experimentální části práce byly využity metody přípravy uhlovodíkových pryskyřic a jejich následné charakterizace. Termická polymerace byla prováděna v uzavřeném reaktoru za definovaných teplotních podmínek a při přesně stanovené době zdržení. Nejprve byl proveden rozklad výchozí směsi při konstantní teplotě 180 °C po dobu 30, 45, 60 a 120 minut, aby se zajistilo zahájení polymerační reakce. Následně byla prováděna polymerace při vyšších teplotách 230 °C, 240 °C a 250 °C, přičemž doba reakce byla postupně prodloužována od 2 hodin až na 17 hodin, aby bylo možné sledovat vliv doby a teploty na vlastnosti vzniklých pryskyřic. Reakční směs byla připravována z dicyklopentadienu (DCPD). Pro zajištění homogenního průběhu reakce byla volena vhodná organická rozpouštědla (toluen, heptan). Po ukončení polymerace byly produkty zbaveny nezreagovaných složek pomocí rotační vakuové odparky.

Vzniklé pryskyřice byly charakterizovány normovanými zkušebními metodami. Dynamická viskozita byla stanovena rotačním viskozimetrem podle normy ČSN EN ISO 3219. Bod měknutí byl určen metodou kroužek–kulička dle ČSN EN 1427. Teplota skelného přechodu (T_g) byla měřena pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Termická stabilita vzorků byla hodnocena metodou termogravimetrické analýzy (TGA). Barva pryskyřic byla určena podle Gardnerovy škály v souladu s ASTM D1544.

Tento soubor analytických metod umožnil podrobně posoudit vliv reakčních podmínek a použitého rozpouštědla na fyzikální a vizuální vlastnosti připravených pryskyřic, a tím i ověřit potenciál MeDCPD jako výchozí suroviny pro jejich výrobu.

Výsledky

V rámci experimentální práce byla připravena série uhlovodíkových pryskyřic z DCPD při různých kombinacích teploty a doby rozkladu a polymerace. Výsledky ukázaly, že pryskyřice začínají vykazovat tvrdou a kompaktní strukturu až při polymeraci při teplotě 250 °C, nezávisle na době reakce. Při nižších teplotách, konkrétně 230 °C a 240 °C, bylo dosažení podobné tvrdosti možné pouze po výrazně delší době polymerace, přičemž minimální délka potřebná k dosažení stabilního produktu byla cca 10 hodin. To naznačuje, že kinetika polymerace je silně závislá na teplotě, přičemž nižší teploty vyžadují prodlouženou dobu reakce, aby došlo k dostatečnému propojení molekul a vytvoření stabilní pryskyřice.

Barva vzniklých vzorků byla obecně od žluté až po naoranžovělou, přičemž všechny vzorky zůstaly v rámci akceptovatelných limitů Gardnerovy škály pro komerční pryskyřice. Zatímco dynamická viskozita a bod měknutí vykazovaly zatím nižší hodnoty než u komerčních standardů. Tyto výsledky potvrzují, že volba vhodné teploty a doby polymerace je klíčová pro dosažení požadované tvrdosti a stability pryskyřic. Toluen se ukázal jako vhodné rozpouštědlo, které podporuje homogenní průběh reakce a rovnoměrnou distribuci molekul ve výsledném polymeru.

Tabulka 1: Podmínky termické polymerace

Podmínky	Pokus 11	Pokus 14	Pokus 15	Pokus 17
Čas rozkladu [min]	60	60	60	60
Teplota rozkladu [°C]	180	180	180	180
Čas polymerace [min]	240	360	600	300
Teplota polymerace [°C]	250	250	230	250

Tabulka 2: Výsledky reprezentativních pryskyřic při různých podmínkách

Metoda	Pokus 11	Pokus 14	Pokus 15	Pokus 17
Barva, Gardner	6,0	6,7	6,3	6,9
Bod měknutí, k/k [°C]	63,8	84,1	86,0	66,9
Viskozita [mPa·s]	34,5	47,35	9,25	32,3

Závěry a diskuse

V rámci této práce bylo potvrzeno, že uhlovodíkové pryskyřice z DCPD lze připravit metodou termické polymerace, avšak jejich fyzikální vlastnosti, zejména dynamická viskozita, bod měknutí a teplota skelného přechodu, zatím nedosahují hodnot běžně používaných komerčních pryskyřic. Naopak Gardnerova barva připravených vzorků splňuje standardy komerčních produktů, což potvrzuje, že proces probíhá konzistentně z hlediska vizuálních vlastností. Analýza polymerace ukázala, že toluen je vhodné rozpouštědlo, které zajišťuje homogenní reakční prostředí.

Proveden byl rovněž první pokus s MeDCPD, který vzniká jako vedlejší produkt při výrobě DCPD. Výsledky naznačují, že MeDCPD vykazuje odlišnou reaktivitu a vyžaduje specifické polymerační podmínky, zejména odlišnou teplotu a dobu reakce, aby bylo možné připravit pryskyřice s vlastnostmi srovnatelnými s DCPD. Tento poznatek potvrzuje potenciál MeDCPD jako perspektivní suroviny, ale současné výsledky ukazují, že optimalizace procesu bude nezbytná, aby bylo možné dosáhnout vyšší kvality produktů.

Celkově práce ukazuje, že i při prvních pokusech lze připravit pryskyřice z DCPD a MeDCPD s kontrolovanou barvou, ale další výzkum bude potřebný k dosažení vlastností odpovídajících komerčním standardům.

Literatura

1. PERROT, A., HYRLŠ, J., BANDŽUCH, J., WAŇOUSOVÁ, S., HÁJEK, J., JENČÍK, J. & HERINK, T. (2021). Use of Dicyclopentadiene and Methyl Dicyclopentadiene for the Synthesis of Unsaturated Polyester Resins. *Polymers*, 13(18), 3135. DOI: 10.3390/polym13183135.
2. ZAKHARYAN, E. M., PETRUKHINA, N. N., DMITRIEV, A. I., NEKHAEV, A. I., TUMANYAN, B. P. & MAKSIMOV, A. L. (2018). Synthesis of Hydrocarbon Resins by Thermal Polymerization of Unsaturated Compounds of Pyrolysis Fractions. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 54, 299-306. <https://doi.org/10.1007/s10553-018-0927-6>.

STUDIE VÝHŘEVNOSTI PERSPEKTIVNÍCH ALTERNATIVNÍCH KOMPONENT LETECKÉHO PETROLEJE

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

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

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

Úvod

Letecká doprava patří mezi nejrychleji rostoucí odvětví. Proto bude nezbytné zajistit dostatečné zdroje leteckého petroleje (LP) a souběžně řešit snížení emisí CO₂ z jeho spalování. Jedním z klíčových parametrů LP je výhřevnost (Q_n), která charakterizuje energetický obsah paliva a ovlivňuje dolet, výkon i emise leteckého motoru. Podle normy ASTM D1655 [1] je minimální Q_n 42,8 MJ·kg⁻¹. Výhřevnost LP velmi závisí na elementárním, skupinovém a frakčním složení, přičemž základní vlastnosti leteckých paliv lze předvídat právě na základě jejich složení. Cílem studie bylo analyzovat vzorky LP různého původu, složení, technologického zpracování a způsobu přípravy, posoudit vliv těchto faktorů na elementární složení a Q_n , porovnat výsledky získané různými metodami a na základě zjištěných poznatků formulovat doporučení pro stanovení výhřevnosti komponent LP, zejména alternativních, s ohledem na jejich praktické využití.

Použité metody

Základní informace o použitých analytických metodách obsahuje tabulka 1.

Tabulka 1: Použité analytické metody

Norma	Parametr	Popis
ASTM D4052	Hustota	Přístroj Anton Paar DMA 4000 s oscilační U-trubicí. Měření při teplotě 15 °C, vzorek cca 5 ml
ASTM D5291	Elementární složení	Přístroj Flash Smart, množství vzorku cca 2,8 mg
ASTM D4809	Výhřevnost experimentálně	Kalorimetr IKA C200. Vzorek spalovaný v kyslíku při tlaku 3 MPa uvnitř kalorimetrické bomby, 0,3 g v uzavřené kapsli nebo 0,4 g v kelímku
ASTM D3338	Výhřevnost výpočtem	Výpočet na základě hustoty, obsahu aromatických látek a středního bodu varu

Výhřevnost byla stanovena dvěma metodami. Při kalorimetrickém měření podle normy ASTM D4809 [2] byly vzorky navažovány v uzavřené kapsli a v otevřeném kelímku. Přístroj byl kalibrován spalováním známého množství kyseliny benzoové ($Q_g = 26,477 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$). Každý vzorek byl měřen minimálně třikrát a výhřevnost byla vypočtena podle rovnice:

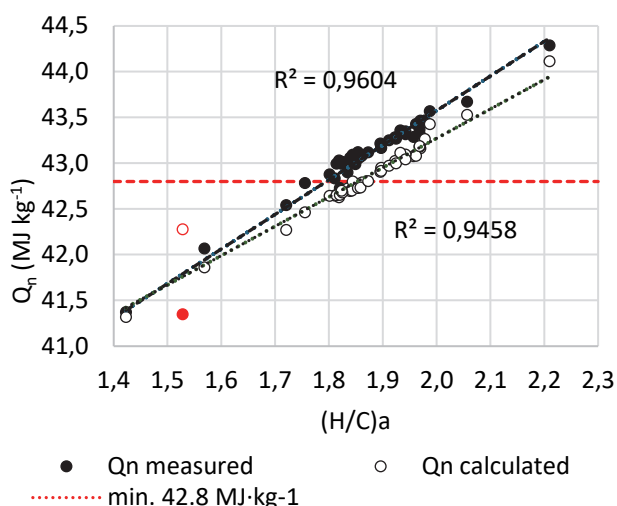
$$Q_n (\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}) = Q_g (\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}) - 0,2122 \cdot H (\% \text{ hm.}), \text{ kde } Q_g - \text{Spalné teplo, } Q_n - \text{Výhřevnost}$$

Výpočet výhřevnosti se prováděl pomocí ASTM D3338 [3]. Střední bod varu vzorků pro výpočet výhřevnosti byl známý z předchozího výzkumu. Pro stanovení elementárního složení dle ASTM D5291 byly vzorky navažovány do cínových kelímků, pomocí autosampleru vkládány do spalovacího reaktoru a spáleny v proudu kyslíku. Plynné produkty byly vedeny pomocí helia, jako nosného plynu, přes vrstvu obsahující měď a dále separovány na GC koloně. K analýze plynů byl použit TCD detektor. Výsledek byl vypočítán jako průměr 4 měření.

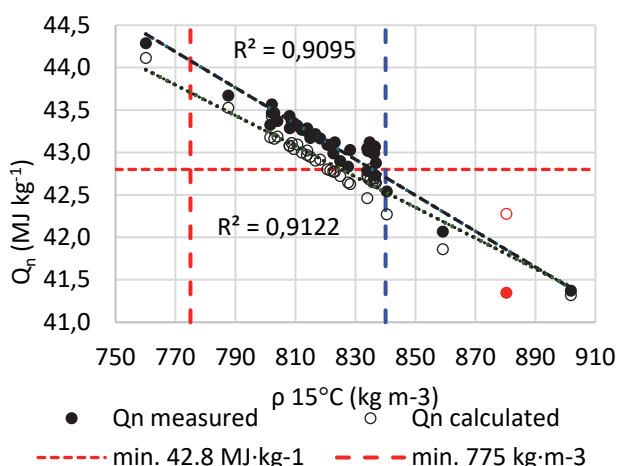
Byly použity vzorky petroleje reprezentující různé zdroje a technologické procesy i způsoby přípravy, a to hydrogenovaný primární petrolej (certifikovaný LP), petrolej z hydrokrakování vakuových destilátů (certifikovaný PL), surový a hydrogenovaný těžký benzín z FCC (standardně komponenta automobilového benzínu), surový a hydrogenovaný petrolej z pyrolýzy použitých pneumatik (alternativní komponenta). Do analýzy byly dále zahrnuty směsi hydrokrakového petroleje a HEFA v koncentracích odpovídajících předpokládanému mandatornímu mísení 2 % v roce 2025, 5 % v 2030, 10 nebo 20 v 2035 a 50 % V/V v 2050 a také dva „příležitostné“ vzorky pocházející z procesu MTG.

Výsledky

Porovnání způsobů navážení vzorku ukázalo, že měření v uzavřené kapsli vykazuje užší rozdělení hodnot, a tím i vyšší přesnost než měření v otevřeném kelímku. Porovnání výsledků výhřevnosti s údaji uvedenými v certifikátech prokázalo, že 5 ze 6 vzorků splnilo limit reprodukovatelnosti (0,324). Tím byla potvrzena spolehlivost a přesnost použité postupu stanovení výhřevnosti. Naměřené a vypočtené hodnoty Q_n dobře korelovaly s poměrem $(H/C)_a$ a s hustotou, a to bez ohledu na charakter vzorků, viz Obr. 1. Naměřené hodnoty Q_n byly systematicky vyšší než hodnoty vypočtené. Výjimku představoval pouze surový petrolej z pyrolýzy použitých pneumatik, kde tomu bylo naopak. Vzorky petroleje s poměrem $(H/C)_a < 1,85$ pro vypočtené hodnoty a $(H/C)_a < 1,75$ pro naměřené hodnoty nesplňovaly limit minimální Q_n 42,8 MJ·kg⁻¹. Podobně, z Obr. 2, byly kritické hustoty >835 kg·m⁻³ u naměřených a >820 kg·m⁻³ u vypočtených hodnot Q_n . Stanovení poměru $(H/C)_a$ je analyticky náročnější než stanovení hustoty. Protože Q_n závisí na elementárním složení vzorku, vztah mezi Q_n a $(H/C)_a$ je přesnější než korelace Q_n na hustotě.



Obr. 1: Vliv poměru $(H/C)_a$ na Q_n



Obr. 2: Vliv hustoty na Q_n

Dále byla studována závislost Q_n na plánovaných přídavicích HEFA. Čistá HEFA se vyznačovala nejvyšší hodnotou Q_n , avšak její hustota nesplňovala požadavek na minimální hustotu JET A-1, a to 775 kg·m⁻³. Všechny uvažované mandatorní směsi JET A-1 s HEFA specifikaci pro JET A-1 splňovaly.

Závěry a diskuse

Bylo analyzováno celkem 40 vzorků s rozsahem hustoty 760 – 901,8 kg·m⁻³, $(H/C)_a$ 1,42 – 2,21, spalným teplem 43,092 – 47,587 MJ·kg⁻¹ a výhřevností 41,04 – 44,287 MJ·kg⁻¹. Pro stanovení Q_n byla s požadovanou přesností a reprodukovatelností zvládnuta kalorimetrická metoda dle ASTM D4809 a doporučeno použití uzavřené kapsle pro navažování. Byla zjištěno, že hodnota Q_n vypočtená dle ASTM D3338 je systematicky nižší než naměřená. Q_n dobře korelovala s hustotou a $(H/C)_a$, nezávisle na původu nebo technologii přípravy vzorku, s výjimkou surového petroleje z pyrolýzy upotřebených pneumatik. Bylo zjištěno, že vzorky komponent petroleje s hustotou >835 kg·m⁻³ a $(H/C)_a < 1,85$ nesplňují limit Q_n pro JET A-1 (min. 42,8 MJ·kg⁻¹). Toto je užitečné pro předběžnou klasifikaci alternativních petrolejů. Všechny uvažované mandatorní směsi standardního LP s HEFA vyhovovaly Q_n a hustotě požadované pro JET A-1. Získané poznatky lze využít pro další výzkum a při průmyslovém využití alternativních komponent LP.

Literatura

1. ASTM D1655-22a. Standard Specification for Aviation Turbine Fuels.; 2023. DOI: <https://doi.org/10.1520/D1655-22A>.
2. ASTM D4809-18. Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method); 2018. DOI: <https://doi.org/10.1520/D4809-18>.
3. ASTM D3338-20a. Standard Test Method for Estimation of Net Heat of Combustion of Aviation Fuels; 2020. DOI: https://doi.org/10.1520/D3338_D3338M-20A.

VYUŽITÍ MOF V TECHNOLOGII DAC K ZÁCHYTU CO₂ Z ATMOSFÉRY

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

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

Klíčová slova: DAC; MOF; CO₂; syntéza; adsorpce

Úvod

DAC (Direct Air Capture) je technologie zaměřující se na přímý záchyt CO₂ z atmosféry pomocí adsorbentů. K tomu využívá 2 typy sorbentů, které selektivně dokážou extrahovat CO₂, dle kterých se dělí i samotné DAC, a to na [1, 2]:

- S-DAC (Solid DAC) využívající pevné sorbenty;
- L-DAC (Liquid DAC) využívající kapalné sorbenty.

Sorpce v S-DAC může probíhat dvěma mechanismy, a to chemisorpcí nebo fyzikální sorpcí. Při chemisorpci dochází k vytvoření vazby mezi adsorptivem a adsorbentem, přičemž se uvolňuje značné adsorpční teplo. Fyzikální sorpce závisí převážně na slabých Van der Waalových silách, kdy se molekuly vážou ve více než jedné vrstvě se značně menším adsorpčním teplem oproti chemisorpci. Mezi typické zastupitele pevných sorbentů patří molekulová síta, aktivní uhlí, silikagel a MOFy (Metal Organic Framework), které jsou obzvláště atraktivním materiálem v DAC, hlavně díky jejich pravidelné krystalické struktuře s přesně danými rozměry a vysokým vnitřním povrchem [1, 3].

Sorpce v L-DAC závisí na reakci mezi adsorpčním roztokem a molekulou CO₂ za vzniku meziproductu, který se po regeneraci (nejčastěji zahřátím) rozkládá na původní roztok a CO₂. Mezi nejběžnější roztoky patří sekundární či terciární aminy a vodné roztoky hydroxidů [1, 4, 5].

Takto zachycený CO₂ lze využít v průmyslu, např. při výrobě močoviny, methanolu nebo methanu (Sabatierova reakce). DAC stanice se dají stavět i mimo zdroje znečištění, což je jedna z jejich výhod, a hlavně i přímo v místech průmyslového využití CO₂, což snižuje náklady spojené s jeho ukládáním a dopravou [1, 2, 6].

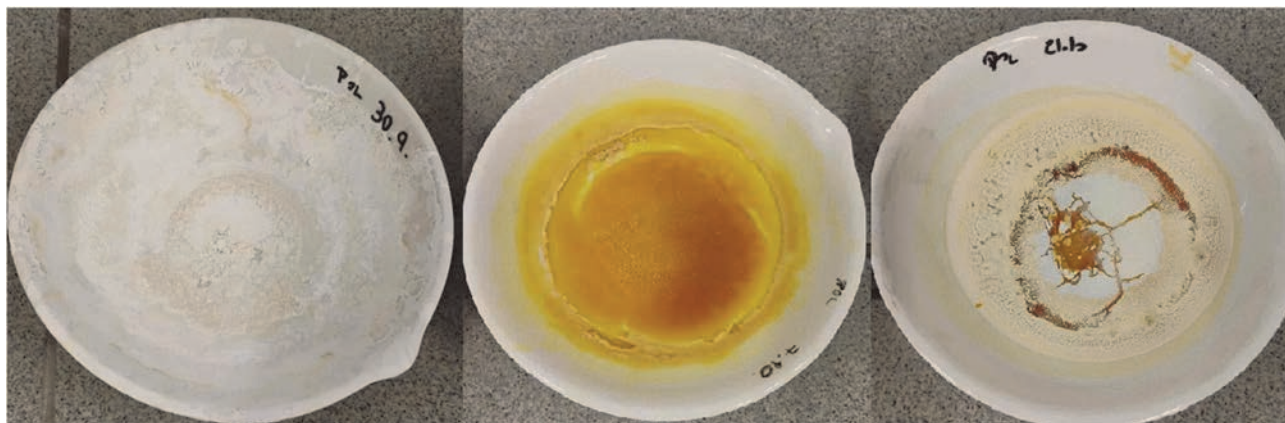
Použité metody

Na základě literární rešerše byl vytipován zeolitický imidazolový MOF na bázi Zn, přesněji ZIF 69. Tento typ MOFu má vlastnosti důležité pro záchyt CO₂ z atmosféry, tedy schopnost adsorbovat CO₂ i při nízkých koncentracích a zároveň je hydrofobní a má tedy stejné, nebo velice podobné vlastnosti ve vlhkém i suchém vzduchu, na rozdíl například od zeolitických materiálů, které za nízkých koncentracích CO₂ přednostně sorbují vzdušnou vlhkost [7].

Syntéza ZIFu 69 probíhala následujícím postupem:

1. Byly připraveny roztoky 2-methylimidazolu a hexahydrátu dusičnanu zinečnatého, jako rozpouštědlo byl použit methanol. Roztoky byly míchány.
2. Roztok 2-methylimidazolu byl za stálého míchání přidán do roztoku hexahydrátu dusičnanu zinečnatého.
3. K roztoku byl přidán hydroxid sodný (v závislosti na způsobu syntézy mohl být tento krok syntézy přeskočen).
4. Roztok byl míchán delší časový úsek.
5. Po ustálení roztoku byl vzorek vysušen 3 způsoby:
 - a) pouze v sušárně;
 - b) ve vakuové odparce a v sušárně;
 - c) ve vakuové odparce a v exsikátoru v sušárně (exsikátor byl opakovaně evakuován).

Na obrázku lze vidět vzorky po vytáhnutí ze sušárny (viz Obr. 1).



Obr. 1: Syntetizované ZIFy po vysušení v sušárně

Zda se syntéza MOF zdařila, to bylo testováno pomocí XRD (X-RAY Diffraction) analýzy. U vzorků s úspěšnou syntézou byla následně určena jejich adsorpční kapacita na přístroji DVS Advantage 2 a BET povrch pomocí adsorpce dusíku v přístroji Nova 800.

Výsledky

Úspěšnost syntézy MOF udává Tabulka 1.

Tabulka 1: Odlišné způsoby syntézy MOFu a jejich úspěšnost

Číslo vzorku	Přidání hydroxidu	Vakuová odparka	Exsikátor v sušárně	Syntéza
1	Ne	Ne	Ne	Neúspěšná
2	Ano	Ne	Ne	Úspěšná
3	Ano	Ano	Ne	Úspěšná
4	Ano	Ano	Ne	Úspěšná
5	Ne	Ano	Ano	Neúspěšná
6	Ne	Ne	Ano	Částečná

MOF byl úspěšně syntetizován u vzorků číslo 2, 3 a 4, a též částečně u vzorku číslo 6. Lze tedy tvrdit, že k úspěšné syntéze je třeba přidat hydroxid tudíž, reakce lépe probíhá za lehce zvýšené hodnoty pH a že při přípravě je výhodnější použití vakuové odparky pro částečné vysušení vzorku a jeho následné dosušení v sušárně bez použití exsikátoru.

Závěry a diskuse

Experimenty v současnosti stále probíhají. Po jejich dokončení budou naměřené hodnoty a výsledky součástí diplomové práce.

Literatura

1. IEA (2022), Direct Air Capture 2022, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/direct-air-capture-2022>, License: CC BY 4.0.
2. OKONKWO E. C.; ALNOUSS A.; SHAHBAZ M.; et al. Developing integrated direct air capture and bioenergy with carbon capture and storage systems: progress towards 2 °C and 1.5 °C climate goals. *Energy Conversion and Management* 2023, 296, 117687.
3. ZENTOU, H.; HOQUE B.; ABDALLA, M. A.; et al. Recent advances and challenges in solid sorbents for CO₂ capture. *Carbon Capture Science & Technology* 2025, 15.
4. SHOREY, P.; ABDULLA, A. Liquid solvent direct air capture's cost and carbon dioxide removal vary with ambient environmental conditions. *Communications Earth & Environment* 2024, 5 (607).
5. BROOKS, B. J.; GEISSLER, C. H.; AN, K.; et al. The performance of solvent-based direct air capture across geospatial and temporal climate regimes. *Frontiers in Climate* 2024, 6.
6. STYRING, P.; MCCORD, S.; RACKLEY, S. Chapter 17 - Carbon dioxide utilization. *Negative Emissions Technologies for Climate Change Mitigation* 2023, 391–413.
7. NGUYEN, N. T. T.; LO, T. N. H.; KIM, J.; et al. Mixed-Metal Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Selective Capture of Wet Carbon Dioxide over Methane. *Inorganic Chemistry* 2016, 55 (12), 6201–6207.

VYUŽITÍ VYSOKOROZLIŠOVACÍ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE PŘI ANALÝZE ALTERNATIVNÍCH PALIV

Bc. Stanislav Erhart, Ing. Martin Staš, Ph.D.

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

Klíčová slova: analýza; alternativní paliva; pyrolýzní bio-oleje; HRMS; ESI; APCI; SICRIT

Úvod

Pyrolýzní bio-oleje z lignocelulózové biomasy nabízí atraktivní alternativu fosilním zdrojům energie. Lze je využít pro přímý zisk tepla, jako zdroj cenných chemikálií (5-hydroxymethylfurfural, levoglukosan, kyselina octová atd.) nebo jako platformu pro tvorbu pokročilých biopaliv.

Z důvodu komplexního složení pyrolýzátů se pro jejich analýzu využívá řada pokročilých analytických metod. Žádná z nich však není univerzální a nedokáže pokrýt jak těkavou, tak částečně těkavou a netěkavou, vysokomolekulární frakci. Pro charakterizaci bio-olejů byla v posledních letech využita metoda vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrie (HRMS), pomocí které lze získat informace o částečné struktuře velkých molekul.

Za účelem lepšího pochopení vlivu ionizačního módu byly vybrány modelové kyslíkaté látky (fenoly, furany, di-methoxyfenoly, karboxylové kyseliny, sacharidy atd.) a čtyři pyrolýzní oleje pocházející z pyrolýzy celulózy, hemicelulózy a ligninů z měkkých a tvrdých dřev, které reprezentují hlavní složky biomasy.

Různé ionizační techniky HRMS poskytují odlišnou citlivost a selektivitu vůči třídám kyslíkatých sloučenin přítomných v pyrolýzátech. Porovnání odezev modelových látek a pyrolýzátů umožní určit, které ionizační metody poskytují nejkomplexnější a nejreprezentativnější charakterizaci jejich molekulárního složení.

Použité metody

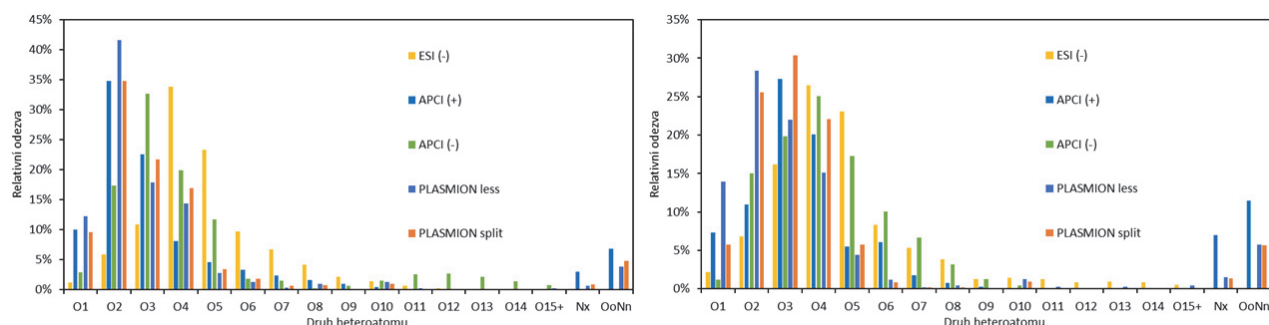
Modelové látky a pyrolýzáty byly analyzovány na HRMS typu Orbitrap technikami elektrospreje (ESI), atmosférické chemické ionizace (APCI) a měkké ionizace chemickou reakcí v přesunu (SICRIT) v pozitivním a negativním módu ionizace. SICRIT byl využit v kombinaci s plynovou chromatografií za účelem lepší separace látek.

Výsledky

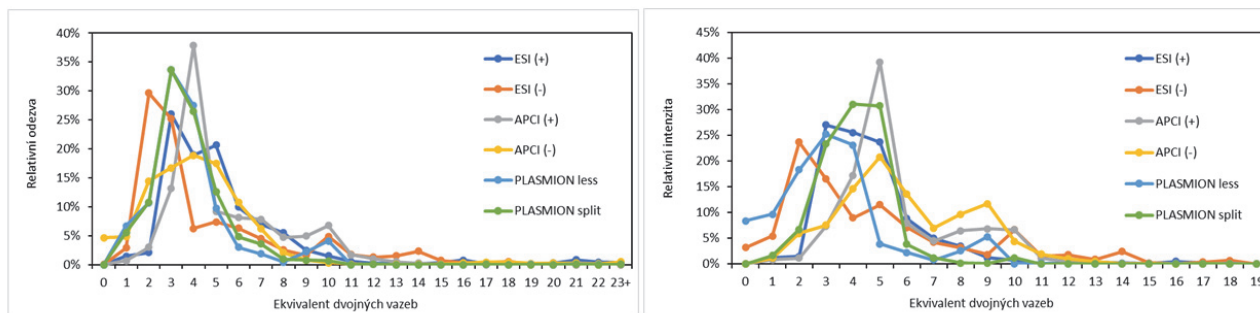
Tabulka 1 shrnuje počet a poměr hledaných a nalezených iontů modelových látek. Rozdíly v selektivitě a citlivosti jednotlivých ionizačních technik jsou ukázány na Obr. 1 a Obr. 2.

Tabulka 1: Výskyt iontů modelových látek

Metoda ionizace	ESI (-)	ESI (+)	APCI (-)	APCI (+)	SICRIT (-)	SICRIT (+)
Počet hitů	69	42	76	60	45	74
Nenalezené látky	23	46	16	31	32	10
Úspěšnost	75 %	48 %	83 %	66 %	58 %	88 %



Obr. 1: Distribuce heteroatomů bio-oleje z celulózy (vlevo) a ligninu měkkých dřev (vpravo)



Obr. 2: Distribuce ekvivalentu dvojných vazeb bio-oleje z celulózy (vlevo) a ligninu měkkých dřev (vpravo)

Závěry a diskuse

V Tabulce 1 je jako hit uvedena ta modelová látka, jejíž ion o dostatečné relativní intenzitě (0,1) byl nalezen a přiřazen v daném spektru. Na základě úspěšnosti nalezených látek lze předpokládat, že pro analýzu pyrolyzátů jsou vhodnější negativní módy ionizace (viz Tab. 1). Úspěšnost metody SICRIT v pozitivním módu lze vysvětlit tím, že mechanismus ionizace produkuje především $[M+H]^+$ ionty [1].

Na Obr. 1 a Obr. 2 lze pozorovat dílčí rozdíly v citlivosti použitých metod. U pyrolyzátu celulózy lze na Obr. 1 (vlevo) názorně pozorovat rozdíl v distribuci i intenzitě nejdominantnějších heteroatomů. SICRIT měl nejužší distribuci nejvýraznějších heteroatomů (86,1 % rel. intenzity mezi O1-O4), oproti tradičním ionizačním technikám nedokázal ionizovat vyšší počty heteroatomů v molekule. APCI (-) měla nejméně selektivní výsledky v distribuci kyslíkatých látek.

Při analýze zjednodušených vzorků pyrolyzních bio-olejů se jako nejméně vhodný typ ionizace jeví ESI (+), jelikož preferenčně ionizuje dusíkaté sloučeniny, které tvoří většinu reálného složení bio-olejů [2]. Pouze porovnáním dat z více ionizačních technik lze komplexně nahlédnout do složení pyrolyzátů a udělat kvalifikovaný odhad o jejich složení. Pro analýzu pyrolyzátů je vhodná kombinace ESI a APCI v negativním módu ionizace. Náhrada, respektive suplementace metodou SICRIT bez GC kolony je vhodným tématem pro další práce.

Vlastnosti pozorované na modelových sloučeninách a pyrolyzátech mohou sloužit jako podklad při studování reálných, komplexních vzorků. Navazující práce by se mohly zajímat vytvořením rekalibračních faktorů z modelových směsných sloučenin pro semikvantitativní analýzu.

Literatura

1. WEBER, M.; WOLF, J.; HAISCH, Ch. Effect of Dopants and Gas-Phase Composition on Ionization Behavior and Efficiency in Dielectric Barrier Discharge Ionization. J. Am. Soc. Mass Spectrom. [Online] 2023, 34, 538-549. DOI: 10.1021/jasms.2c00279. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jasms.2c00279>.
2. STAŠ, M.; CHUDoba, J.; AUESVALD, M.; KUBIČKA, D.; CONRAD, S.; SCHULZKE, T.; POSPÍŠIL, M. Application of orbitrap mass spectrometry for analysis of model bio-oil compounds and fast pyrolysis bio-oils from different biomass sources. J. Anal. Appl. Pyrolysis [Online] 2017, 124, 230-238. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.02.002>.

STANOVENÍ KVALITY VODÍKU PLYNOVOU CHROMATOGRAPHIÍ

Bc. Pavel Hron, Ing. Sjarhei Skoblia, Ph.D.

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

Klíčová slova: GC-PDHID; vodík; stopová analýza; permanentní plyny; nečistoty

Úvod

Vodík pro PEM palivové články musí splňovat extrémně přísné požadavky na čistotu definované například normou ČSN ISO 14687. Ačkoliv se limity pro klíčové nečistoty od roku 2008 prakticky nezměnily, zůstává jejich stopová analýza pro laboratoře velmi náročná. I přes existenci normovaných postupů napříč analytickými metodami je analýza náchylná k systematickým chybám – především k difuzi okolního vzduchu do odběrového a analytického systému nebo k interakcím nečistot s povrchy materiálů použitých zařízení. Cílem práce je ověření praktického využití plynové chromatografie s pulzním výbojovým helium-ionizačním detektorem (GC-PDHID) pro stanovení stopových množství Ar, O₂, N₂, CH₄, CO a CO₂ ve vodíku. Možnosti stanovení byly testovány na třech separačních kolonách.

Použité metody

Byl využit plynový chromatograf Agilent 7890B (Agilent Technologies) vybavený pulzním výbojovým helium-ionizačním detektorem (PDHID). Jedná se o model PD-D3 od výrobce VICI (Valco Instruments Co. Inc.). Testovány byly celkem tři separační kolony se stacionární fází na bázi molekulových sít:

- mikronáplňová kolona Restek ShinCarbon ST (2 m, 1 mm ID, 100/120 Mesh);
- mikronáplňová kolona Restek Molesieve 5A (1 m, 1 mm ID, 80/100 Mesh);
- kapilární kolona HP PLOT Molesieve 5A (30 m x 0,53 mm, 50 mm tloušťka filmu).

Měření probíhalo na vzorcích plynných referenčních materiálů, technických plynů o vysoké čistotě a vzorcích elektrolytického vodíku. Plyny byly při přetlaku odebírány do dávkovací smyčky (100 µl) pomocí aparatury s jednostupňovým regulátorem tlaku. Díky zdvojenému vstupu a výstupu z regulátoru bylo možné měřeným plynem proplachovat zvlášť jeho vysokotlakou a nízkotlakou část. Před měřením byla systematicky kontrolována těsnost odběrové tratě tlakovou zkouškou s heliem. Jako záruka dostatečné těsnosti sloužilo měření tzv. nulovacího plynu, helia o vysoké čistotě (4.8 nebo 5.5). Stanovené obsahy nečistot (O₂ a N₂) v heliu byly pod deklarovaným limitem čistoty plynu a difuze okolního vzduchu do systému byla minimální. Měření se opakovalo do té doby, než plochy chromatografických pásem cílových nečistot ve vzorku plynu byly stejné. Po ustálení hodnot byla analýza vzorku minimálně třikrát opakována. Obsahy nečistot byly vypočteny z jednobodové nebo dvoubodové kalibrace, pokud bylo k dispozici více plynných referenčních materiálů. Absolutní tlak plynu v dávkovací smyčce, iniciační teplota a doba nástřiku jsou uvedeny na Obr. 1.

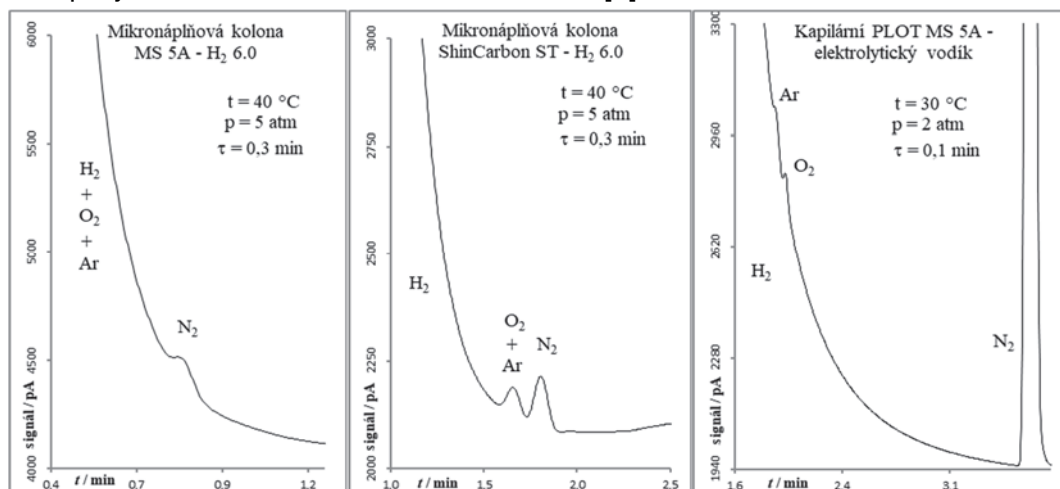
Výsledky

S kolonou ShinCarbon ST byly nejnižší stanovené obsahy nečistot ve vodíkové matici nalezeny ve vodíku o čistotě 6.0: 0,240 µmol/mol O₂ (+Ar); 0,687 µmol/mol N₂; 0,005 µmol/mol CH₄ a 0,018 µmol/mol CO₂. Na mikronáplňové koloně Molesieve 5A docházelo k příliš výrazné interferenci velkého pásu vodíku, resp. k jeho silnému chvostování (tailing), kvůli čemuž bylo ve vodíku 6.0 možné stanovit pouze N₂ při obsahu 0,536 µmol/mol. Na kapilární koloně bylo možné na rozdíl od předchozích mikronáplňových kolon separovat argon a stanovit jeho obsah. S touto kolonou bylo provedeno měření vzorku elektrolytického vodíku, ve kterém byly stanoveny následující obsahy nečistot: 0,514 µmol/mol Ar; 0,369 µmol/mol O₂; 287,1 µmol/mol N₂ a 0,011 µmol/mol CH₄. Možnost separace Ar, O₂ a N₂ na použitých kolonách je porovnána na Obr. 1. Nejnižší stanovené obsahy nečistot ve vzorcích vodíku jsou také shrnuty v Tabulce 1.

Závěry a diskuse

Sestavená aparatura pro dávkování plynu splnila požadavky na důkladný proplach, kterým se minimalizovala kontaminace vzorku vnějšími nečistotami. Na vzorcích vysoce čistých plynů bylo prokázáno, že citlivost GC-PDHID je více než dostačující pro stanovení limitních obsahů Ar, O₂, N₂, CH₄ a CO₂ ve vodíkovém palivu podle normy ČSN ISO 14687. Nebylo možné ověřit citlivost pro CO, protože

se ve stopovém množství v měřených plynech nevyskytoval. Ne všechny zmíněné nečistoty lze stanovit pomocí jediné separační kolony. Mikronáplňová kolona ShinCarbon ST nedokázala za daných podmínek zcela separovat O₂ a N₂. Bylo možné stanovit pouze souhrnný obsah Ar a O₂. Zato umožňuje tato kolona stanovit CO₂ a také vyšší uhlovodíky až do C₆ [1]. Pro stanovení CO₂ a uhlovodíků však existuje dostupnější alternativa – GC-FID s metanizérem [2].



Obr. 1: Porovnání chromatografických separací Ar, O₂ a N₂ ve vodíku na různých kolonách

Potenciál PDHID detektoru leží spíše v oblasti permanentních plynů, a proto je příhodné, aby použitá kolona umožňovala i separaci Ar a O₂. Při teplotě 30 °C byly Ar a O₂ dostatečně separovány na 30metrové kapilární PLOT koloně s molekulovým sítem 5A. Ve vzorku elektrolytického vodíku byl zjištěn obsah 0,51 μmol/mol Ar a 0,37 μmol/mol O₂. Při takto nízkých obsazích byl již patrný interferenční vliv pásu vodíku. Pro dosažení nižších detekčních limitů by bylo nutné snížit interferenci vodíkového pásu – buď použitím delší kolony anebo technikou heart-cut, kdy se modulací toku plynu z kolony odstraní velká část vodíku před jeho vstupem do detektoru [3]. Jako nejméně vhodná z testovaných kolon se ukázala být metrová mikronáplňová kolona s molekulovým sítem 5A. Na rozdíl od ShinCarbon ST umožnila úplnou separaci O₂ a N₂, ale z důvodu výrazné interference pásu vodíku byl společný pás Ar a O₂ při nízkých obsazích zcela zamaskován signálem vodíku. GC-PDHID v kombinaci s vhodnou separační kolonou dokáže za optimálních podmínek nabídnout požadovanou selektivitu i citlivost pro stanovení stopových obsahů permanentních plynů ve vodíkovém palivu. Úspěšná analýza je ovšem podmíněna správné realizaci a systematické kontrole každého kroku analytického procesu – od odběru vzorku až po vyhodnocení dat.

Tabulka 1: Obsahy vybraných nečistot ve vzorcích vodíku analyzovaných v systému s různými kolonami

Obsah (μmol/mol)	Ar	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	CO ₂
Limit ISO 14687	300	5	300	100	0,2	2
Micropacked ShinCarbon ST	x	0,240 (+Ar)	0,687	0,005	-	0,018
Micropacked Molesieve 5A	x	x	0,536	-	-	x
HP PLOT MS 5A	0,514	0,369	287,1	0,011	-	x

V případě PLOT kolony jde o údaje z měření vzorku elektrolytického vodíku, který byl znečištěný dusíkem.
U mikronáplňových kolon jde o obsahy stanovené ve vodíku o čistotě 6.0.
„x“ = není možné stanovit; „-“ = nečistota nebyla ve stopovém množství detekována.

Literatura

- Restek. Natural Gas ShinCarbon ST (Micropacked). https://www.restek.com/global/en/chromatogram-detail/GC_PC00672.
- BROWN M., VARGHA A. S.; DOWNEY G. M.; HART M. L.; FERRIER N. J.; HALL G. F.; Methods for the analysis of trace-level impurities in hydrogen for fuel cell applications; NPL, 2011. <http://eprintspublications.npl.co.uk/5212/>.
- MURUGAN, A.; BROWN, A. S. Review of purity analysis methods for performing quality assurance of fuel cell hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy 2015, 40 (11), 4219-4233. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.041.

CHEMICKÁ RECYKLACE POLYKARBONÁTU V PRŮTOČNÉM REAKTORU

Bc. Artur Chanyshv, Ing. Miloš Auersvald, Ph.D.

Ústav udržitelných paliv a zelené chemie, e-mail: chanysha@vscht.cz

Klíčová slova: polykarbonát; recyklace; bisfenol A; plast; redukční hydrogenace

Úvod

Cílem tohoto projektu je přispět k rozvoji udržitelných technologií recyklace plastů a podpořit cirkulární ekonomiku prostřednictvím chemické recyklace polykarbonátu za účelem získání monomeru (bisfenolu A) a jeho derivátů. Klíčovou inovací je využití průtočného reaktoru, který umožňuje realizaci procesu v kontinuálním režimu a zajišťuje lepší škálovatelnost oproti dosud publikovaným vsádkovým systémům [1].

V rámci prezentace budou diskutovány následující zmíněné parametry: vliv reakčních podmínek, výtěžek bisfenolu A a dalších produktů, konverze polymeru a stabilita katalyzátoru. Dále budou popsány optimalizace procesu vedoucí k bezproblémovému kontinuálnímu provozu reaktoru a k vyhodnocení jeho škálovatelnosti.

Použité metody a studované vzorky

Experimentální postup zahrnuje rozpuštění polykarbonátu v tetrahydrofuranu a jeho následnou reduktivní depolymeraci při různých teplotách (160–250 °C) a konstantním tlaku (4 MPa) v průtočném reaktoru s pevným katalytickým ložem obsahujícím redukovaný nikl na alumině. Reakční produkty, zejména bisfenol A, byly stanoveny dvoudimenzí plynovou chromatografií s plamenově ionizačním detektorem a hmotnostním spektrometrem.

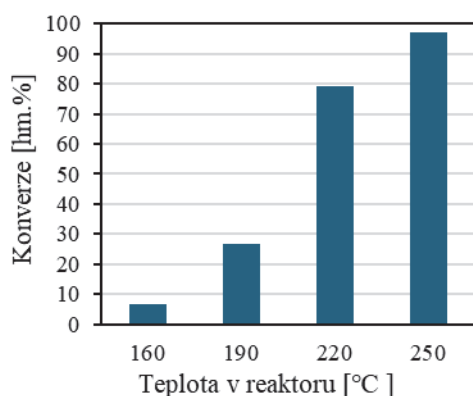
Stanovení konverze polykarbonátu se provádělo vysrážením nezreagovaného polymeru z roztoku přidáním vzorku do methanolu v poměru 1:5 (obj.) a následnou filtrací, sušením a vážením vysráženého polykarbonátu.

Výsledky

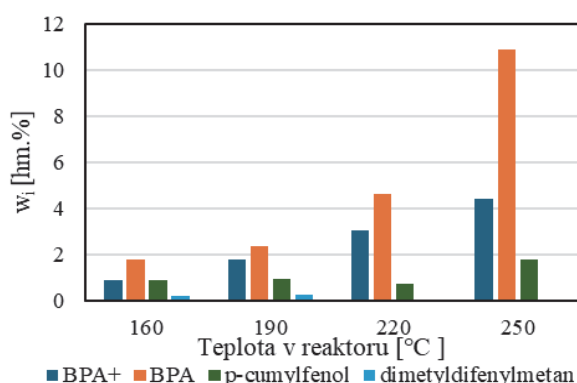
Konverze plastu dosáhla maxima při teplotě 250 °C, kdy činila 97,3 hm.%. Na Obr. 1 je patrný jednoznačný trend růstu konverze polykarbonátu se zvyšující se teplotou. Narůstající trend se zvyšující se teplotou vykazuje též výtěžek bisfenolu A (BPA). Při teplotě 250 °C a tlaku $H_2 = 4$ MPa byl dosažen výtěžek 10,9 hm.% vzhledem k hmotnosti plastu.

Byly sledovány i výtěžky derivátů bisfenolu A. Složka BPA⁺ představuje blíže neidentifikovaný meziprodukt nedokonalé reduktivní depolymerace. Z toho lze posoudit vliv teploty na úplnost depolymerace. Ostatní složky na Obr. 2 představují deriváty bisfenolu A s eliminovanou jednou (p-kumylfenol) nebo dvěma (dimetyldifenylmetan) hydroxylovými skupinami, podle nichž lze hodnotit intenzitu nežádoucích deoxygenačních reakcí.

Z analýzy obsahu uvedených složek a konverze vyplývá, že intenzita reakce koreluje s teplotou a optimální teplota reakce je 250 °C (nejvyšší výtěžek BPA). Teplota reakce je však omezena kritickým bodem rozpouštědla – tetrahydrofuranu (267,05 °C; 5,19 MPa), a proto nelze provádět reakce při vyšších teplotách a tlacích, jelikož dochází k vysrážení polykarbonátu a ucpání katalytického lože [2, 3].



Obr. 1: Konverze polykarbonátu v závislosti na teplotě reakce



Obr. 2: Výtěžky produktů vztahované ku hmotnosti polykarbonátu

Závěry a diskuse

Bylo zjištěno, že optimální teplota reduktivní depolymerace polykarbonátu je 250 °C, při níž konverze činila 97,3 hm. % a výtěžek bisfenolu A 10,9 hm. %. Lze konstatovat, že teplota výrazně ovlivňuje intenzitu depolymerace a zvyšuje výtěžek cílového produktu.

Tento experiment tvoří základ pro další výzkum vlivu dalších reakčních podmínek (tlak, množství katalyzátoru, doba zdržení aj.), jehož výsledky mohou být aplikovatelné v praxi při vývoji průmyslových technologií chemické recyklace polykarbonátu.

Literatura

1. MARQUEZ, C.; AERTS, A.; PARIDA, D.; GLASSEE, I.; MITTA, H.; LI, L.; VAN GEEM, K. M.; VANBROEKHOVEN, K.; FEGHALI, E.; ELST, K. Monomer recycling of virgin polycarbonate (PC), end-of-life PC and PC-ABS blends by Ni-catalyzed reductive depolymerization. *Green Chem.* 2025, 27, 5709–5714.
2. KOBE, K. A.; RAVICZ, A. E.; VOHRA, S. P. Critical Properties and Vapor Pressures of Some Ethers and Heterocyclic Compounds. *Ind. Eng. Chem. Chem. Eng. Data Ser.* 1956, 1, 50–56.
3. MAJER, V.; SVOBODA, V. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation; Blackwell Scientific Publications: Oxford, U.K., 1986.

STANOVENÍ OXIDU UHLIČITÉHO A DUSÍKU V ZEMNÍM PLYNU RAMANOVOU SPEKTROSKOPIÍ

Matouš Kuneš, doc. Ing. Tomáš Hlinčík, Ph.D.

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

Klíčová slova: dusík; oxid uhličitý; Ramanova spektroskopie; zemní plyn

Úvod

Zemní plyn je směsí methanu, vyšších uhlovodíků a inertních složek, zejména oxidu uhličitého a dusíku. Tyto příměsi snižují jeho energetickou hodnotu a mění parametry spalování, zejména Wobbeho číslo. V důsledku změn zdrojů dodávek zemního plynu do České republiky v posledních letech došlo ke zvýšení obsahu těchto inertních plynů, což se projevilo změnou jeho fyzikálně-chemických charakteristik a spalovacích vlastností. K analýze zemního plynu (např. na předávacích stanicích) se běžně používá plynová chromatografie [1]. Tato metoda má však řadu nevýhod – neposkytuje okamžitou informaci o aktuálním složení a jsou s ní spojeny vysoké náklady. Jako perspektivní metoda se jeví Ramanova spektroskopie, která umožňuje rychlou, nedestruktivní a přesnou analýzu plynné směsi. Ramanova spektra dusíku a oxidu uhličitého jsou dobře identifikovatelná: dusík vykazuje jediný vibrační pás při $2\,328\text{ cm}^{-1}$, zatímco oxid uhličitý je charakterizován Fermiho dubletem, dvěma slabšími pásy a při vyšším tlaku rovněž pásem izotopu $^{13}\text{CO}_2$ – celkem tedy pět pásů v rozsahu $1\,262\text{--}1\,409\text{ cm}^{-1}$ [2]. Cílem práce byla charakterizace Ramanových spekter oxidu uhličitého a dusíku, studium jejich tlakové závislosti a vzájemných interakcí ve směsi a jejich identifikace ve spektru reálného zemního plynu.

Použité metody

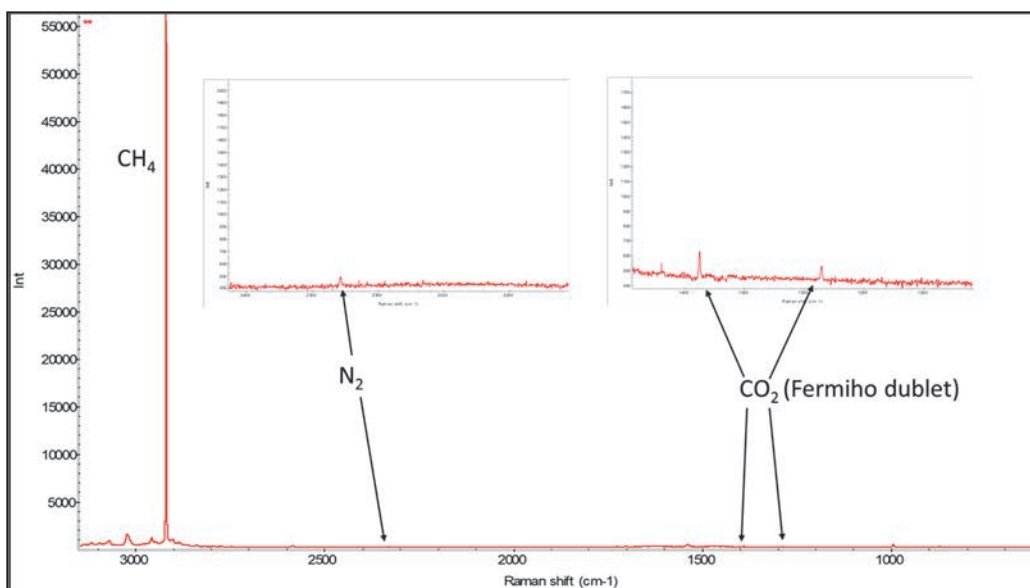
Měření se zaměřilo na vzorky čistého plynného dusíku, oxidu uhličitého a dvě jejich směsi – první směs obsahovala 50 mol. % N_2 a 50 mol. % CO_2 , druhá směs obsahovala 84,94 mol. % N_2 a 15,06 mol. % CO_2 . Byl proměřen i vzorek kalibračního zemního plynu obsahujícího celkem 11 složek – 90,912 mol. % methanu, 6,711 mol. % vyšších uhlovodíků, 1,228 mol. % CO_2 a 1,149 mol. % N_2 . Všechny vzorky byly natlakovány do přetlakové cely se safírovými okny a jejich spektra byla zaznamenána při různých tlacích. Měření byla provedena pomocí Ramanova spektrometru MonoVista CRS+ s laserem o vlnové délce 532 nm a výkonu 500 mW. Všechna měření byla provedena za použití EDGE filtru, mřížky s 1800 vrypů/mm a aperturou o velikosti 50 μm . Byl použit CCD detektor s rozlišením $2\,000 \times 256$ pixelů. Expoziční časy byly voleny tak, aby pásy dosáhly maximální možné intenzity, ale zároveň nedošlo k větším změnám teploty vlivem ozařování laserem. Nakonec byla provedena sada měření dusíku, oxidu uhličitého a zemního plynu za stejných podmínek jako měření jejich směsí.



Obr. 1: Fotografie Ramanova spektrometru MonoVista CRS+ [3]

Závěry a diskuse

Pro dusík i oxid uhličitý byla zjištěna minimální závislost polohy vibračních pásů na tlaku, která se dá považovat za zanedbatelnou pro praktické užití (pro žádný pás nebyl překročen posun $0,02 \text{ cm}^{-1}/\text{bar}$). Závislost polohy na složení směsi byla zjištěna jen pro jeden z horkých pásů (tj. z excitovaných vibračních stavů vycházejících ze zvýšené teploty) oxidu uhličitého. Závislost intenzity pásů na tlaku i na složení směsi byla pozorována ve všech případech – Pro Fermiho dublet se jedná o kvadraticky rostoucí závislost, ostatní pásy vykazují lineární rostoucí trend. Zjištěna byla i závislost pološířky pásů na tlaku pro dusík i pro oxid uhličitý – pro dusík lineárně klesající a pro oxid uhličitý kvadraticky rostoucí. Při zjišťování závislostí oxidu uhličitého se pracovalo převážně s pásy Fermiho dubletu z důvodu nízké intenzity a vysoké nepřesnosti pro slabší horké pásy a pás izotopu $^{13}\text{CO}_2$. Pásy obou látek byly identifikovány ve vzorku zemního plynu i přes jejich nízkou intenzitu, která byla způsobena jejich nízkou koncentrací ve směsi a přítomností methanu ve výrazně větším množství. Horké pásy CO_2 ani pás izotopu $^{13}\text{CO}_2$ zaznamenaný nebyly. Pás N byl prakticky nerozeznatelný od spektrálního pozadí.



Obr. 2: Ramanovo spektrum směsi zemního plynu

Výsledky na Obr. 2 ukazují, že pomocí Ramanovy spektroskopie je možné určit přítomnost oxidu uhličitého a dusíku v zemním plynu. Další výzkum by mohl být zaměřen na kvantitativní stanovení inertních látek v zemním plynu, nebo aplikace Ramanovy spektroskopie například při analýze bioplynu.

Literatura

1. HAMMER, G.; LÜBCKE, T.; KETTNER, R.; PILLARELLA, M.R.; RECKNAGEL, H.; COMMICHAU, A.; NEUMANN, H.-J.; PACZYNSKA-LAHME, B. (2006). Natural Gas. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (Ed.), 786. https://doi.org/10.1002/14356007.a17_073.pub2.
2. CUI, S.; WANG, W.; CHUANBAO, C.; YAO, Y.; QIN, C.; SUN, Q. Raman quantitative measurement for carbon isotopic composition of CO_2 : Theory and method. Chemical Geology 2021, Volume 585 <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254121005131>.
3. ZÁVĚŠICKÝ P. Stanovení uhlovodíků v zemním plynu Ramanovou spektroskopií, 36. UCT Prague; 2017.

CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ VYUŽITELNÝCH PRO PYROLÝZU

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

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

Klíčová slova: pyrolýza; polypropylen; polyethylen; spalné teplo; obsah popela

Úvod

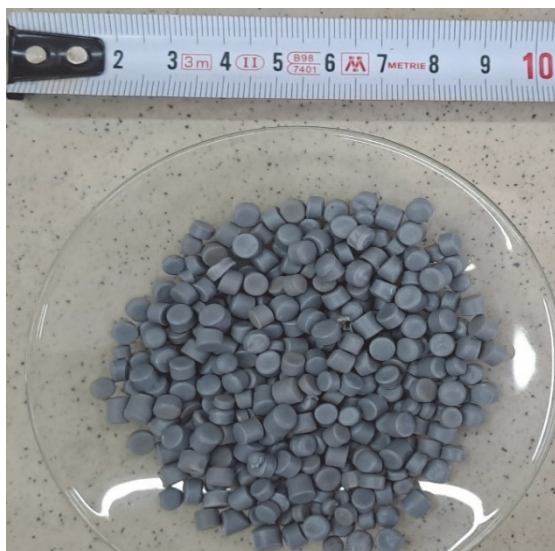
Plastové materiály představují klíčovou surovinu současnosti, avšak jejich rostoucí spotřeba a omezené možnosti tradiční recyklace vedou k výrazným environmentálním problémům. Mechanická recyklace je sice dobře zavedená, avšak její využitelnost je omezená především u směsných, kontaminovaných nebo degradačně poškozených plastů. V těchto případech dochází k postupné ztrátě materiálových vlastností, což znemožňuje jejich opakované použití ve výrobcích vyšší kvality.

Pyrolýza představuje perspektivní řešení, které umožňuje zpracování použitých plastů na cenné produkty – pyrolýzní olej, plyn a uhlíkatý zbytek. Tyto produkty lze dále po úpravě využít jako chemickou surovinu, palivo nebo jako zdroj monomerů pro výrobu nových polymerů. Na rozdíl od mechanické recyklace není pyrolýza omezena typem polymeru, mírou degradace či přítomností některých aditiv. Umožňuje tak zpracovávat i plastové odpady, které by jinak končily ve spalovnách či na skládkách.

Cílem práce byla charakterizace dvou plastových materiálů (HDPE a PP) určených pro testování poloprovozní pyrolýzní jednotky o výkonu až $0,5 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$, a to z hlediska hodnoty spalného tepla, obsahu popela, prchavé hořlaviny a elementárního složení.

Použité metody

Analýzovány byly dva druhy materiálů, které byly dodány průmyslovým partnerem. Materiály byly deklarovány jako vysokohustotní polyethylen (HDPE) a polypropylen (PP). Detailnější informace o původu vzorků nejsou bohužel autorovi známy. Snímky vstupních materiálů jsou uvedeny na Obr. 1 a Obr. 2. U vstupních materiálů byly následně stanoveny relevantní parametry. Hodnota spalného tepla byla stanovena podle normy ČSN EN ISO 21654 na kalorimetru IKA C6000. Obsah popela byl stanoven podle ČSN EN ISO 21656 a spočíval ve spálení vzorků při konečné teplotě $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Obsah prchavé hořlaviny byl stanoven podle ČSN EN ISO 22167. U obou materiálů byla dále provedena elementární analýza za účelem stanovení obsahu uhlíku, vodíku, síry a dusíku. Elementární analýza byla provedena na přístroji Thermo Scientific FlashEA 1112. Získané výsledky byly porovnány s dostupnými hodnotami uváděnými v odborné literatuře.



Obr. 1: Vzorek polypropylenu



Obr. 2: Vzorek vysokohustotního polyethylenu

Výsledky

Byly stanoveny následující parametry – spalné teplo, obsah popela a obsah prchavé hořlaviny (viz Tab. 1). Hodnota spalného tepla je v případě obou materiálů vysoká a v případě polyethylenu koresponduje s údaji uvedenými v literatuře. V případě polypropylenu je situace poněkud odlišná, protože zjištěná hodnota je nižší ve srovnání s literárními údaji. Rovněž i obsah popela je v případě polypropylenu vyšší oproti literatuře 2,55 % vs 0,2 - 1,1 %.

Tabulka 1: Parametry měřených vzorků

Vzorek	Spalné teplo, J/g		Obsah popela, %		Obsah prchavé hořlaviny, %	
	Naměřené	Literatura	Naměřené	Literatura	Naměřené	Literatura
polyethylen	46 138 ± 50	46 380 ± 20	0,39 ± 0,03	0,1-0,3	99,85 ± 0,10	99-100
polypropylen	45 272 ± 73	46 010 ± 240	2,55 ± 0,02	0,2-1,1	97,93 ± 0,12	99-100

Obsahy uhlíku a vodíku (viz Tab. 2) změřené elementární analýzou odpovídají očekávaným hodnotám na základě literatury. Vzorek polypropylenu obsahuje mírně nižší podíl uhlíku než vzorek polyethylenu, což je způsobeno vyšším obsahem anorganických složek. Přítomnost síry a dusíku ve vzorcích zaznamenána nebyla.

Tabulka 2: Hmotnostní podíly C, H, N a S ve vzorcích polyethylenu a polypropylenu stanovené elementární analýzou

Vzorek	Obsah uhlíku, %		Obsah vodíku, %		Obsah dusíku, %	Obsah síry, %
	Naměřené	Literatura	Naměřené	Literatura	Naměřené	Naměřené
polyethylen	85,43 ± 0,20	85,3-86,4	14,86 ± 0,03	12,7-14,2	n.d.*	n.d.*
polypropylen	83,74 ± 0,28	83,8-85,4	14,57 ± 0,02	12,5-14,4	n.d.*	n.d.*

*n. d. = nebylo detekováno

Závěry a diskuse

Byly charakterizovány vzorky materiálů použitelných pro testování poloprovozní pyrolýzní jednotky (vysokohustotní polyethylen a polypropylen). Na základě provedených analýz bylo zjištěno, že vzorky svými palivo-energetickými vlastnostmi odpovídají deklarovaným materiálům. Dále bylo zjištěno, že vzorky polypropylenu obsahují vyšší podíl anorganických příměsí. Relativně vysoký obsah anorganického podílu je pravděpodobně způsoben aditivou přirozeně přidávanými do polymerů pro modifikaci jejich vlastností. Jsou přidávány sloučeniny jako uhličitán vápenatý, mastek, oxid titaničitý apod. Z pohledu pyrolýzního procesu se nabízí otázka možného katalytického působení přítomných kovů, jejich vlivu na průběh pyrolýzního procesu a rozdělení produktů. Vysoký obsah anorganického podílu bude rovněž nepochybně mít vliv na možnosti následného využití pevného pyrolýzního zbytku. Zjištěné hodnoty budou následně využity pro vytvoření materiálové a energetické bilance celého procesu.

Literatura

1. ČSN EN ISO 21654 Tuhá alternativní paliva – Stanovení spalného tepla a výhřevnosti. ÚNMZ, 2022.
2. ČSN EN ISO 22167 Tuhá alternativní paliva - Stanovení prchavé hořlaviny. ÚNMZ, 2021.
3. ČSN EN ISO 21656 Tuhá alternativní paliva - Stanovení obsahu popela. ÚNMZ, 2021.
4. HUANG, Y.W.; CHEN, M.Q.; LI, Q.H.; XING, W. A critical evaluation on chemical exergy and its correlation with high heating value for single and multi-component typical plastic wastes. Energy. 2018, č. 158, s. 548-554.
5. BINDA G. et al. A screening of metal(loid) content in conventional and compostable plastic polymers: understanding the sources and the connected environmental implications. Environmental Pollution. 2025, č. 375.

VLIV AKTIVAČNÍCH PODMÍNEK NA PORÉZNÍ STRUKTURU LABORATORNĚ PŘIPRAVENÉHO UHLÍKATÉHO ADSORBENTU

Bc. Anatolii Shestak, Ing. Marek Staf, Ph.D.

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

Klíčová slova: aktivní uhlí; zpracování biomasy; pyrolýza; aktivace; odpadní surovina; specifický povrch; celkový objem pórů; distribuce pórů

Úvod

V současné době je pozorovaný zřejmě větší zájem o uhlíkaté adsorbenty (i surový biochar), než v minulých letech. Je to vysoce účinný materiál s mnoha aplikacemi v různých odvětvích průmyslu, zahrnující zachyt těkavých organických látek a těžkých kovů, využití v technologiích CCS (Zachycování a skladování oxidu uhličitého), výroba elektronických komponentů a mnoho jiných. S rostoucími nároky na kvalitu životního prostředí roste i poptávka po aktivním uhlí nejen v Evropě, ale i ve světě [1].

Aktivní uhlí je nekonvenčním adsorpčním materiálem a jeho kvalita je závislá na velkém množství faktorů: původu a elementárním složení organické suroviny, obsahu anorganických solí, podmínkách zpracování, homogenitě. Existují dva hlavní postupy pro výrobu aktivního uhlí (v daném případě z biomasy): jednostupňový a dvojstupňový. Jdnostupňová (chemická) aktivace spočívá v tom, že rozmělněná do prášku surovina je impregnována kyselinou, soli či zásadou a následně je za zvýšené teploty přeměněna na uhlíkatý materiál s aromatickou strukturou. Dvojstupňová metoda zpracování, která zahrnuje pyrolýzu a fyzikální aktivaci, je nejen levnější a ekologičtější na rozdíl od chemické aktivace, ale dovoluje i trvalé ukládání meziprojektu – biocharu [2, 3].

Použité metody

Pro daný výzkum byla kvůli výše vysvětleným výhodám použita dvojstupňová metoda zpracování biomasy – skořápek vlašských ořechů a stélek hnědých makrořas (třída Phaeophyceae). V předcházející fázi tohoto výzkumu byla k tomuto účelu navržena a zkonstruována laboratorní aparatura s oddělenou pyrolýzní pecí a samostatným aktivačním reaktorem.

Během pyrolýzní fáze vsádka biomasy byla karbonizována v inertní atmosféře dusíku (čistota 4N) s teplotní rampou $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na finální teplotu $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Těkavé produkty, vzniklé během tohoto procesu, procházely přes systém ocelových kondenzátorů, chlazených vodou. Kondenzát po shromáždění v kolektorech byl zváženy pro hmotnostní bilanci, stejně jako byl naměřený objem pyrolýzního plynu, který se poté vypustil do digestoře. Aktivační experimenty probíhaly v konstrukčně podobné aparatuře, kde surový biochar z předchozího stupně byl zahříván rychlostí $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na finální teplotu $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ a následně podroben působení aktivačních činidel (vodní páry, oxidu uhličitého, nebo jejich směsi). Pro zjištění přesnějšího složení biocharu obou surovin byla použita metoda hrubého rozboru surovin podle norem ASTM E1755-01 a ASTM E1756-08.

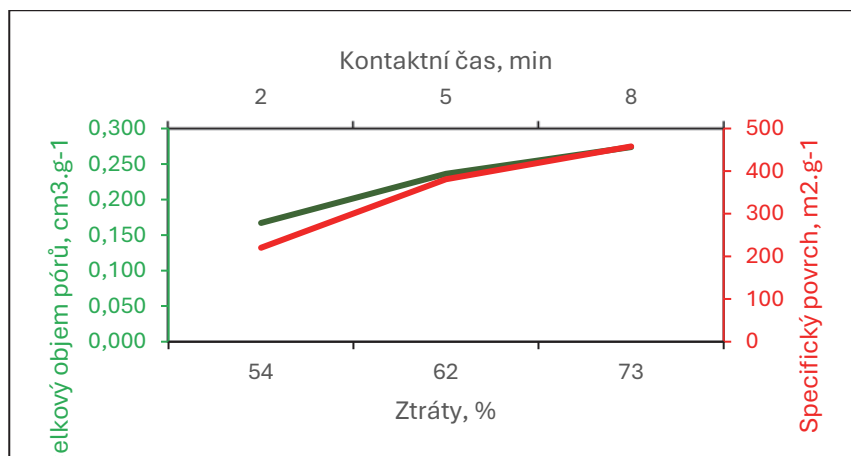
Výsledky

Tabulka 1: Hrubý rozbor pyrolýzních zbytků surovin vztažený na sušiny vyjádřený hmotnostně

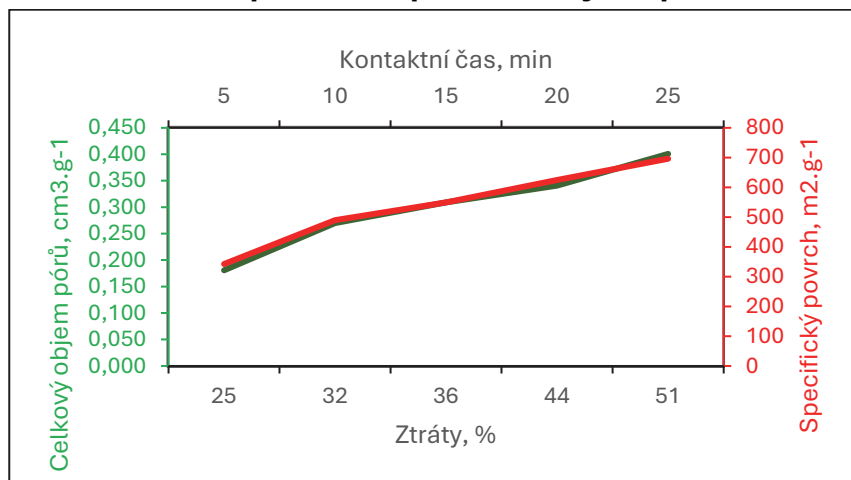
Vzorek	A ^d , %	V ^d , %	Fix. hořlavina ^d , %	C ^d , %
Makrořasy	26,19	2,6	71,21	44,86
Skořápky	1,88	18,45	79,67	81,79

Tabulka 2: Hmotnostní procentuální zastoupení frakcí vztažené na sušiny jednotlivých surovin

Vzorek	Navážka, g	Pevný zbytek ^d , %	Kondenzát ^d , %	Plyn ^d , %
Makrořasy	30,10	41,5	13,0	45,6
Skořápky	30,58	34,0	29,0	37,0



Obr. 1: Závislost specifického povrchu a objemu pórů u makrořas na kontaktním čase a ztrátách



Obr. 2: Závislost specifického povrchu a objemu pórů u skořápek na kontaktním čase a ztrátách

Tabulka 3: Obsahy mikropórů při různých aktivačních podmínkách u makrořas

Činidlo/Čas	2 min	5 min	8 min
H ₂ O	47,71 %	-	71,45 %
CO ₂	-	82,09 %	80,81 %
CO ₂ + H ₂ O	50,08 %	-	-

Závěry a diskuse

Porovnáním údajů v Tab. 1 a Tab. 2 lze říct, že makrořasy jsou zřejmě méně „ušlechtilou“ surovinou, kvůli vyššímu obsahu popelovin a dvakrát nižšímu obsahu uhlíku. Procentuální zastoupení pevného zbytku je nicméně vyšší u makrořas, ale skutečně to neodpovídá realitě, jelikož významnou jeho částí je popel, který se před aktivací musel odstranit promytím. Z toho vyplývají větší ztráty než u skořápek, kterým je možné předejít zvolením mírnějších aktivačních podmínek (2-5 min kontaktního času), viz Obr. 1. Srovnáním Obr. 1 a Obr. 2 je možné posoudit, že při výše uvedených podmínkách jsou charakteristiky makrořas celkem shodné s „ušlechtilejšími“ skořápkami. Používáním optimálního aktivačního činidla - vodní páry, lze také dosáhnout akceptovatelného zastoupení mikropórů, viz Tab. 3.

Literatura

1. STAF, M.; ŠRÁMEK, V.; POHOŘELÝ, M. The Preparation of a Carbonaceous Adsorbent via Batch Pyrolysis of Waste Hemp Shives. *Energies*, r. 2023, 16 (3), 1202; <https://doi.org/10.3390/en16031202>.
2. PATRA, B. R.; MUKHERJEE, A.; NANDA, S.; DALAI, A. K. Biochar production, activation and adsorptive applications: a review. *Environmental Chemistry Letters*, r. 2021, 19 (3), 2237-2259; DOI:10.1007/s10311-020-01165-9.
3. McDOUGALL, G. J. The physical nature and manufacture of activated carbon. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, r. 1991, 91 (4), 109-120.

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

Bc. 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; hydrogenované estery mastných kyselín (HEFA)

Úvod

Aromáty sú prirodzenou zložkou frakcií používaných na výrobu leteckého petroleja (PL). Aromáty výrazne ovplyvňujú vlastnosti PL ako sú hustota, $(H/C)_a$, bod kryštalizácie, výška nečadivého plameňa a ich spaľovanie má negatívny vplyv na životné prostredie. 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, pre Jet A-1 sú uvedené v bulletine JIG „Aviation Fuel Quality Requirements for Jointly Operated System“ (AFQRJOS), 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].

Hlavnými cieľmi projektu bolo porovnať stanovenia aromatických látok v PL dvomi rôznymi metódami - HPLC a FIA, ktoré sa používajú na certifikáciu PL a analýza obsahu aromatických látok týmito metódami vo vzorkách konvenčného a alternatívneho PL a v petrolejových komponentoch pochádzajúcich z rôznych surovinových zdrojov a technologických spracovaní (hydrogenácia, hydrokrakovanie, fluidné katalytické krakovanie a pyrolýza).

Použité metódy

Základné informácie o použitých analytických metódach sú uvedené v Tabuľke 1.

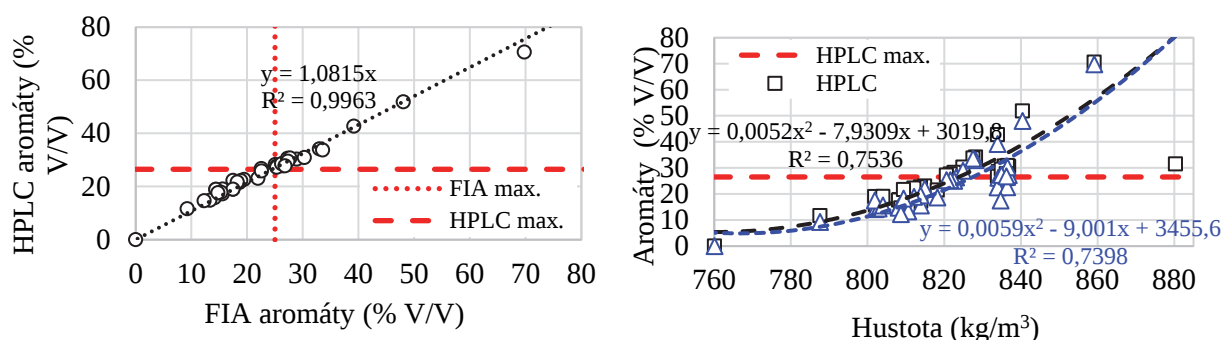
Tabuľka 1: Analytické metódy použité pri analýze vzoriek

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 4.6x150 mm, 5 μ m (883952-708) a Zorbax StableBond CN Column, 4.6x150 mm, 5 μ m (883975-905), mobilná fáza n-heptan. Vzorka 1,2 ml.
ASTM D1319	Obsah aromátov	FIA kolóna. Vzorka 1ml.
ASTM D4052	Hustota	Prístroj Anton Paar DMA 4000 s oscilačnou U-trubicou, meranie pri 15 °C, Vzorka 5 ml.

HPLC metóda umožňuje presnú separáciu na mono- a polycyklické aromáty a ich kvantifikáciu v PL. Obsah aromátov sa získal zo štvorbodovej externej kalibrácie pomocou štandardov obsahujúcich o-xylen, fluoren a fenantrén. Obsah nasýtených uhlíkovodíkov sa dopočítal do 100 % zo stanoveného celkového obsahu aromátov. Stanovenie prebiehalo v % (m/m) pričom prepočet na % (V/V) sa vykonal vynásobením pomeru hustoty vzorky a hustoty štandardu v kalibračnom roztoku. Metóda FIA umožňuje stanovenie obsahu aromátov v rozmedzí 5–99 % (V/V). Obsah aromátov v % (V/V) sa vypočítal ako podiel dĺžky stĺpca aromátov k celkovej dĺžke stĺpcov všetkých zložiek v kolóne. Okrem vyššie uvedených analýz bola k dispozícii aj hodnota $(H/C)_a$ z inej bakalárskej práce [3]. Bolo použitých 39 vzoriek veľmi odlišného pôvodu, chemického zloženia, technológie spracovania a miešania výrazne sa líšiace obsahom aromátov (0-98 % V/V), tj. hydrogenovaný primárny petrolej (certifikovaný PL), petrolej z hydrokrakovania vákuových destilátov (certifikovaný PL), surový a hydorafinovaný ťažký benzín z FCC, surový a hydrogenovaný petrolej z pyrolýzy odpadných pneumatík, hydrogenované estery mastných kyselín (HEFA) a ich zmesi s konvenčným PL, frakcie petroleja získané z hydrogenovaného pyrolýzneho oleja z použitých pneumatík a vzorky durenú a tetramethylcyklohexanu.

Výsledky

Výsledky stanovenia obsahu arómatov pomocou oboch metód pre všetky vzorky sú uvedené na Obr. 1. Vzorky, ktoré sa nachádzajú v ľavom spodnom obdĺžniku spĺňali odporúčania AFQRJOS. Medzi výsledkami oboch metód bol evidentný lineárny vzťah ($\text{HPLC} = 1,0815 \text{ FIA}$; $R^2 = 0,9963$). Koncentrácia arómatov FIA 25 % V/V by podľa výpočtu z regresného vzťahu zodpovedala HPLC hodnote 27,0 % V/V, to je v súlade s AFQRJOS, kde rozdiel medzi maximálnym obsahom arómatov HPLC a FIA je 1,5 % V/V. Ide o zásadné zistenie vzhľadom na veľmi odlišný charakter použitých vzoriek. Pri alternatívnych vzorkách skutočný rozdiel závisel od charakteru vzorky a jej technologického spracovania. Pri skupinách vzoriek pochádzajúcich z rovnakého výrobného procesu sa rozdiely udržiavali relatívne konzistentné. Pokiaľ ide o jednotlivé skupiny vzoriek, pre vzorky hydrogenovaného ťažkého benzínu FCC bol tento koeficient 1,0532 a pre zmesi HEFA s PL z hydrokrakovania 1,1527, to je najväčší rozdiel v použitých metódach (až 3 % V/V). Vzhľadom na význam HEFA ako alternatívnej zložky PL je to opäť dôležitý výsledok. Pre vzorky hydrogenovaného petroleja z pyrolýzy odpadných pneumatík nebolo možné tento koeficient jednoznačne definovať. Hydrogenované sekundárne petroleje obsahovali nižšiu koncentráciu arómatov, čím sa tieto frakcie stávajú vhodnejšími a perspektívnymi komponentami na primiešavanie ako alternatívna zložka do konvenčného PL. Obsah arómatov dobre koreloval s hustotou vzoriek ($R^2 = 0,7536$, polynóm 2. stupňa), viz obrázok 2, a pomerom $(\text{H/C})_a$ ($R^2 = 0,8768$, lineárny vzťah), čo umožňuje na základe znalosti týchto parametrov orientačne odhadnúť obsah arómatov vo vzorkách petroleja obecné a posúdiť súlad s limitmi doporučení AFQRJOS.



Obr. 1: Porovnanie metód FIA a HPLC pre všetky vzorky (vlevo) a vzťah medzi hustotou a obsahom arómatov (vpravo)

Pri rovnakej hustote vzoriek vykazoval obsah arómatov stanovený metódou HPLC hodnoty vyššie než FIA, čo je opäť v súlade s AFQRJOS. Rovnaký trend bol pozorovaný aj pri korelácii s pomerom $(\text{H/C})_a$.

Záver

Analýza obsahu aromatických látok (0–98 % V/V) v 39 vzorkách PL rôzneho pôvodu a zloženia pomocou metód FIA (ASTM D1319) a HPLC (ASTM D6379) umožnila formulovať zaujímavé závery. Medzi oboma metódami bol zistený lineárny vzťah, HPLC poskytovalo vyššie hodnoty (rozdiel ~2 % V/V) obsahu arómatov, pričom rozdiely boli najvýraznejšie pri zmesiach Jet A-1 s HEFA (až 3 % V/V). Hydrogenované vzorky alternatívnych petrolejov z vysoko aromatických surovín mali koncentráciu aromatických látok, ktorá umožňovala ich zmiešanie s PL. Obsah arómatov koreloval s hustotou a pomerom $(\text{H/C})_a$, pričom vzorky s hustotou $> 825 \text{ kg/m}^3$ a $(\text{H/C})_a < 1,85$ nevyhovovali limitom AFQRJOS. HPLC sa ukázala ako presnejšia a citlivejšia metóda vhodná na analýzu komplexných a alternatívnych frakcií, zatiaľ čo FIA poskytovala rýchlejšiu a ekonomickejšiu alternatívu vhodnú na rutinné testovanie, ale jej nevýhoda bola nižšia presnosť a subjektivnosť hodnotenia.

Literatúra

1. GELDERMANN, J.; GABRIEL, R.; RENTZ, O. Ecological assessment of the environmental impacts of the kerosene burning in jet turbines and its improvement assessment. *Environmental Science and Pollution Research* 1999, 6, 115 - 121. DOI: 10.1007/BF02987564.
2. Joint Inspection Group. Aviation fuel quality requirements for jointly operated systems; 2022.
3. DEUGINA, A.: Determination of the calorific value of kerosene fractions. *Bakalárska záverečná práca. VŠCHT Praha.* 2025.

VÝROBA VODÍKU Z ODPADNÍCH MATERIÁLŮ PYROLÝZOU

Sofia Strukova, Ing. Sjarhei Skoblia, Ph.D.

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

Klíčová slova: pyrolýza; výroba vodíku; složení plynu

Úvod

V posledních letech roste zájem o nízkoemisní vodík jako perspektivní zdroj energie. Současné procesy výroby vodíku, jako parní reforming nebo zplyňování uhlíkatých paliv, produkují vysoké emise CO₂, které zvyšují uhlíkovou stopu procesu a vyžadují jeho zachycení a následné ukládání.

Pyrolýza představuje zajímavou alternativu – jde o endotermní rozklad materiálu bez přístupu kyslíku. Při procesu vznikají tři frakce: plynná, kapalná a pevná, přičemž pevná frakce obsahuje převážně uhlík, který by jinak mohl unikat do prostředí jako CO₂. Složení a zastoupení frakcí závisí na surovině, teplotě, rychlosti ohřevu, době zdržení a případném katalyzátoru. Správnou volbou podmínek lze dosáhnout významného výtěžku vodíku v plynu.

Použité metody

Práce se zabývá teoretickým posouzením možnosti výroby vodíku z různých odpadních materiálů, a to pomocí dvou odlišných přístupů.

Prvním přístupem je optimalizace samotných podmínek pyrolýzy (teplota, doba zdržení, přítomnost katalyzátoru) tak, aby se jak výtěžek plynu, tak i obsahu vodíku v něm zvýšil.

Druhý přístup spočívá ve využití pyrolýzy jako prvního stupně termokonverzního procesu zaměřeného na výrobu pevného uhlíkatého zbytku a primárního pyrolýzního plynu. Uhlíkatý zbytek bohatý na uhlík je vhodným prostředkem pro zachycení a následné ukládání CO₂. Kapalná a plynná pyrolýzní podíl přítomný v primárním pyrolýzním plynu lze použít pro výrobu plynu bohatého na vodík prostřednictvím parciální oxidace nebo parního reformingu. V práci jsou diskutovány obě možnosti výroby vodíku z odpadních materiálů.

Výsledky

Klíčovou podmínkou ovlivňující distribuci produktu pyrolýzy a také obsah vodíku v plynu je teplota procesu, typ použitého zařízení, rychlost ohřevu (ochlazení) a doba zdržení pyrolýzních produktů (primárního plynu) v reaktoru.

Vyšší teplota procesu podporuje vyšší výtěžek plynu v důsledku uplatnění sekundárních štěpných reakcí uvolněné prchavé hořlaviny. Vodík je produktem termického štěpení uhlovodíky, heterogenní zplyňovací reakce uhlíkatého zbytku (C) a uhlovodíku vodní parou (H₂O). Všechny uvedené reakce jsou endotermické, probíhají za vyšších teplot (>600 °C). Dalším zdrojem vodíku je homogenní reakce vodního plynu ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) uplatňující se rovněž za vyšších teplot. V přítomnosti katalyzátoru na bázi mědi (Cu) začíná reakce probíhat už při teplotě nad 200-250 °C. Přítomnost stejného katalyzátoru může také podporovat vznik vodíku z methanolu, nebo jiných kyslíkatých sloučenin. Vzhledem k náchylnosti Cu katalyzátoru k deaktivaci, praktické uplatnění uvedených procesů pro zvýšení obsahu vodíku v pyrolýzním plynu je minimální.

Produkci vodíku v plynu lze podpořit zvýšením teploty pyrolýzy, vyšší teplota tak zvyšuje výtěžek plynu a obsah vodíku v něm. Doba zdržení pyrolýzních produktů v reaktoru rovněž vede ke zvýšení obsahu vodíku. Nevýhodou vysokých pyrolýzních teplot jsou vysoké energetické požadavky na provoz pyrolýzní jednotky. Použití vhodných katalyzátorů lze snížit provozní teplotu o 200 °C až 400 °C oproti nekatalytickému procesu, a tak snížit i náklady spojené s ohřevem [4].

Velmi dobrým příkladem výroby plynu s vysokým obsahem vodíku je proces pyrolýzy methanu nebo zemního plynu na pevný uhlíkatý zbytek a vodík [5, 6]. Bez přítomnosti katalyzátoru proces vyžaduje použití teploty v rozmezí 1 000 °C až 1 600 °C (v závislosti na typu použitého reaktoru). Použití různých katalyzátorů umožňuje snížení provozních teplot na 600 °C až 700 °C pro niklové katalyzátory, 700 °C až 900 °C pro železné a 800 °C až 1 000 °C pro uhlíkaté [5].

Použitá surovina má také vliv na složení plynu a obsah vodíku v produkovaném plynu. Výtěžek primárních produktů pyrolýzy je určený obsahem prchavé hořlaviny. S rostoucím obsahem prchavé hořlaviny lze

očekávat zvýšený výtěžek primárních pyrolýzních produktů. Volba vhodné suroviny ovlivňuje výtěžky jednotlivých produktů pyrolýzy. Z biomasy jsou nejvhodnější materiály s vysokým obsahem celulózy a hemicelulózy (papír, karton), které produkují plyn s vyšším obsahem vodíku [1, 2]. Biomasa s převahou ligninu produkuje pyrolýzní olej vhodný k dalšímu termochemickému zpracování [2]. U polymerních materiálů, použitých pro výrobu současných plastových výrobků, lze očekávat vysoký obsah prchavé hořlaviny. Tyto materiály jsou snadno a s vysokou účinností transformovány na plynné a kapalné pyrolýzní produkty, a to při teplotách okolo 450 °C až 500 °C. Z praktického důvodu jsou preferovány polyolefiny (HDPE, LDPE, PP), obsahující převážně uhlík (C) a vodík (H), bez problematických heteroatomů (Cl, Br, S, N) [3, 7].

Bohužel v praxi se velmi často můžeme setkat s odpadními materiály obsahující směsi různých organických sloučenin, včetně biomasy a různých polymerních složek a vysokého obsahu anorganického podílu (popelé). Přímá pyrolýza podobných materiálů pro výrobu plynu bohatého na vodík, je problematická z hlediska vysokých energetických nákladů spojených s ohřevem [8]. V tomto případě pyrolýzy, probíhající při teplotě do 600 °C, je prvním krokem procesu, transformujícím prchavou hořlavinu na primární pyrolýzní plyn a inertní zbytek. Primární pyrolýzní plyny, obsahující kondenzující a plynnou frakci, lze použít pro výrobu plynu bohatého na vodík, a to prostřednictvím parciální oxidace nebo parního reformingu. Jako další proces lze použít vysokoteplotní termickou nebo katalytickou pyrolýzu primárního pyrolýzního plynu podobnou technologii pyrolýzy methanu nebo zemního plynu.

Závěry a diskuse

Oba přístupy nabízejí reálný potenciál pro výrobu vodíku z odpadních materiálů. Optimalizace pyrolýzy je vhodná pro suroviny s vysokým obsahem celulózy nebo pro plasty bohaté na uhlík a vodík, zatímco dvoustupňové uspořádání s POX dále zvyšuje výtěžek vodíku díky intenzivním reakcím. Volba procesu závisí na typu zpracovávaného odpadu a dostupných technologických možnostech.

Literatura

1. CHUNFEI, W.; ZICHUN, W.; JUN, H.; PAUL T., W.. Pyrolysis/gasification of cellulose, hemicellulose and lignin for hydrogen production in the presence of various nickel-based catalysts. *Fuel*. Roč. 2013, č. 106, s. 697-706. ISSN 0016-2361. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.064>.
2. CUEVAS, A.B.; LEIVA-CANDIA, D.E.; DORADO, M.P.. An Overview of Pyrolysis as Waste Treatment to Produce Eco-Energy. *Energies*. Roč. 2024, č. 17. ISSN 1996-1073. <https://doi.org/10.3390/en17122852>.
3. ROYCHAND, R.; ZAFAR, MA; JACOB, M. a kol.. A Comprehensive Review on the Thermochemical Treatment of Plastic Waste to Produce High Value Products for Different Applications. *Materials Circular Economy*. Roč. 2025, č. 7, 3. ISSN 2524-8154. <https://doi.org/10.1007/s42824-024-00157-2>.
4. ZAYER K.K.; PRUSSI, M.; CHIARAMONTI, D.. Advances in Bio-Hydrogen Production: A Critical Review of Pyrolysis Gas Reforming. *Applied Sciences*. Roč. 2025, č. 15/7. ISSN 2076-3417. <https://doi.org/10.3390/app15073995>.
5. SHASHANK REDDY, P.; KATSU K.; SHARAFIAN A.; WEI K.; HERRERA O.; MÉRIDA W. A review of methane pyrolysis technologies for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Roč. 2023, č. 181. ISSN 1364-0321. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113323>.
6. SCHNEIDER, S.; BAJOHR, S.; GRAF, F.; KOLB, T. State of the Art of Hydrogen Production via Pyrolysis of Natural Gas. *Chemie Ingenieur Technik*. Roč. 2020. č. 92 ISSN 0009-286X. <https://doi.org/10.1002/cite.202000021>.
7. UDDIN M.B.; RASUL M.G.; CHOWDHURY A.A.; HASSAN N.M.S. Hydrogen production from plastic waste pyrolysis syngas: A review on progresses and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*. Roč. 2025, č. 158. ISSN 0360-3199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2025.150512>.
8. BINEY M.A.; GUSIATIN M.Z.; TRAKAL L.; MOŠKO J.; POHOŘELÝ M. Utilization of co-substrates in municipal sewage sludge co-pyrolysis: Yields and characterization of biochar, bio-oil, and syngas, with economic feasibility analysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Roč. 2025, č. 189. ISSN 0165-2370. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2025.107091>.

KONCEPČNÍ PLÁNOVÁNÍ PROVOZU TEPLÁRNY Z HLEDISKA PALIV

Bc. Daniel Vízner, Ing. Zdeněk Beňo, Ph.D.

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

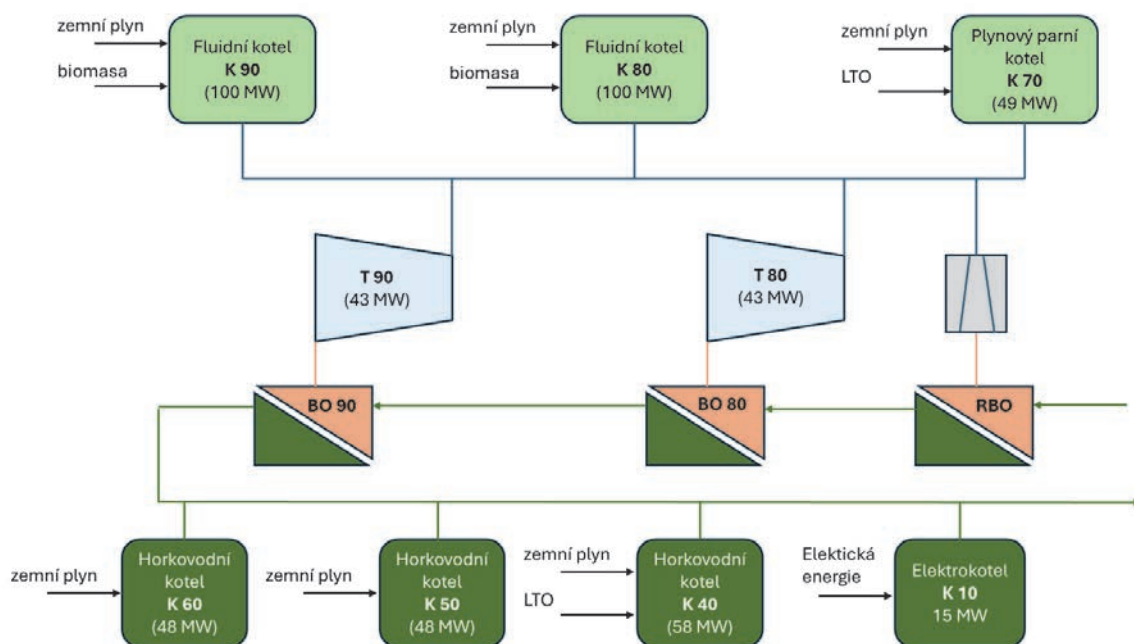
Klíčová slova: teplárna; kotel; zemní plyn; biomasa; lehký topný olej; alternativní paliva

Úvod

Předmětem příspěvku je vyhodnocení provozu teplárny za podmínek omezené dostupnosti různých typů paliv. Studie je zaměřena na teplárnu v Mladé Boleslavi, která zajišťuje dodávky tepla pro město a může vyrábět elektrickou energii pomocí dvou turbín (označených T 80 a T 90). Teplárna se skládá ze sedmi kotlů: tří horkovodních kotlů (K 40, K 50, K 60), dvou fluidních kotlů (K 80 a K 90), jednoho plynového parního kotle (K 70) a jednoho elektrokotle (K 10). Jako paliva jsou využívány: zemní plyn, biomasa, lehký topný olej (LTO) a elektrická energie. Součástí teplárny jsou také dva blokové ohříváky (BO 80 a BO 90) navázané na turbíny a jeden rezervní blokový ohřívák (RBO).

Byla sestavena tepelná bilance teplárny jako celku i jednotlivých okruhů, která byla dále převedena do diagramů trvání tepelných výkonů. Tyto podklady slouží jako vstup pro výpočet dostupného či chybějícího výkonu v různých provozních stavech. V příspěvku jsou posouzeny tři scénáře výpadku paliv: výpadek zemního plynu, výpadek biomasy a kombinovaný výpadek obou zmíněných paliv.

Bude posouzeno, jak jednotlivé scénáře ovlivní provoz teplárny, zejména dostupný výkon, provozní flexibilitu a schopnost pokrýt tepelnou poptávku. V rámci analýzy bude rovněž zhodnoceno, zda budou nutné úpravy stávajících zařízení. Součástí hodnocení je také posouzení možností využití alternativních paliv, konkrétně vodíku, biometanu, LPG a LTO. U těchto paliv bude diskutována jejich kompatibilita s jednotlivými kotli.



Obr. 1: Blokové schéma teplárny

Použité metody

Použitá data byla poskytnuta společností ŠKO-ENERGO a veškeré výpočty byly provedeny v softwaru Microsoft Excel.

Výsledky

Z provedené analýzy vyplynulo, že maximální potřeba tepla odběratelů dosahovala v posledních pěti letech hodnoty až 270 MW. V běžném provozu se však požadovaný výkon teplárny nejčastěji pohybuje v rozmezí 180 až 200 MW. Tyto hodnoty byly použity jako základ pro posouzení jednotlivých scénářů.

V prvním scénáři, tedy při výpadku zemního plynu, bylo zjištěno, že provoz teplárny nebude zásadně omezen. Hlavní výrobní kotle K 80 a K 90, které společně disponují jmenovitým výkonem 200 MW, dokážou většinu tepelné poptávky pokrýt spalováním biomasy. Tyto dva fluidní kotle tak zajišťují hlavní část potřebného výkonu teplárny i při absenci zemního plynu. Pro zajištění plného krytí poptávky, včetně nezbytné výkonové rezervy, je však nutné uvést do provozu také kotle K 40 a K 70, jejichž souhrnný jmenovitý výkon je 107 MW, a které mohou spalovat LTO. V rezervě zůstává i K 10 na elektrickou energii s jmenovitým výkonem 15 MW. Tyto kotle slouží jako rezervní a doplňkový zdroj ve špičkových odběrech a umožňují obsáhnout celou poptávku po teple i v obdobích maximálního zatížení.

Ve druhém scénáři, tedy při výpadku biomasy, zůstávají v provozu kotle K 40, K 50, K 60, K 70 a K 10. Souhrnný jmenovitý výkon těchto jednotek činí 218 MW, což je hodnota, která se již blíží horní hranici typické zimní poptávky po teple. Tento scénář se proto ukazuje jako potenciálně rizikový, zejména v období nízkých venkovních teplot nebo při výskytu krátkodobých odběrových špiček. Dostupná výkonová rezerva je v tomto případě minimální a teplárna by se mohla ocitnout na hranici schopnosti pokrýt maximální požadovaný odběr. Z těchto důvodů je nutné tomuto scénáři věnovat podrobnější technické a ekonomické posouzení, které přesahuje rámec této práce.

V posledním scénáři je uvažován současný výpadek zemního plynu i biomasy. Za těchto podmínek je možné jako palivo využít pouze LTO a elektrickou energii. V provozu tak zůstávají pouze kotle K 40, K 70 a K 10. Souhrnný jmenovitý výkon těchto jednotek činí 122 MW, což je výrazně nedostačující. Tento scénář představuje kritický stav, při kterém teplárna není schopna pokrýt základní potřebu tepla. Vzniklý výkonový deficit je tak značný, že by bylo nutné uvažovat rozsáhlá opatření, například instalaci kombinovaných hořáků na kotle K 50 a K 60. Podrobnější rozpracování tohoto scénáře vyžaduje další technické a ekonomické analýzy, které přesahují současný rámec této práce.

Závěry a diskuse

Současné koncepční plánování ukazuje, že teplárna je schopna zajistit dodávky tepla při výpadku zemního plynu díky dostupnému výkonu fluidních kotlů spalujících biomasu, s nutným doplněním výkonu kotle na LTO. Při výpadku biomasy se provoz dostává na hranici dostupného výkonu, zejména v zimních špičkách, a je nutné další technické a ekonomické posouzení. Nejkritičtější je scénář současného výpadku zemního plynu i biomasy, ve kterém dostupný výkon výrazně nepostačuje k pokrytí poptávky. Poslední dva stavy výpadku paliv vyžadují další analýzu a návrh dodatečných opatření.

Literatura

1. ŠKO-ENERGO, s.r.o., výroční zprávy podniku.
2. ŠKO-ENERGO, s.r.o., místní provozní a bezpečnostní pokyny.
3. OTE ČR, roční zprávy.

HYDROKRAKOVÁNÍ PYROLÝZNÍHO OLEJE Z ODPADNÍHO PLASTU BOHATÉHO NA POLYOLEFINY

Vít Vyskočil, Ing. Miloš Auersvald, Ph.D.

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

Klíčová slova: pyrolýzní olej; odpadní plast; chemická recyklace; hydrorafinace; hydrokrakování

Úvod

Pyrolýza je perspektivní proces, jenž umožňuje depolymerizovat odpadní plast na produkty jako pyrolýzní olej (PO), který lze dále využít na výrobu paliv nebo monomerů. Zhodnocení PO jako suroviny pro parní krakování se zdá být jednou z nejperspektivnějších cest chemické recyklace plastů. Odpadní plasty jsou však kontaminovány, což vede ke zvýšenému obsahu heterosloučenin v oleji. PO též obsahuje velký podíl olefinů, jejichž množství stejně jako v případě heteroatomů přesahuje limity pro parní krakování [1]. Pro využití PO jako suroviny pro výrobu monomerů je nezbytné zlepšit jeho kvalitu. Mezi perspektivní metody patří hydrorafinace a hydrokrakování, jimž byl věnován tento výzkum.

Experimentální část

Studovaný pyrolýzní olej byl vyroben z odpadního plastu bohatého na polyolefiny. Tento PO je charakteristický širokým destilačním rozsahem, který vede k vyšší teplotě tání oleje (35 °C). Mezi hlavní parametry PO limitující jeho přímé využití, jako suroviny pro parní krakování, patří vysoký obsah olefinů a vysoký obsah dusíku. V rámci studie byly zkoumány dvě cesty: hydrokrakování kompletního oleje po hydrorafinaci a hydrokrakování hydrorafinované frakce s bodem varu nad 200 °C. Komplexní hydrogenační zpracování bylo realizováno na průtočném reaktoru s pevným ložem za následujících konstantních podmínek: Tlak = 6 MPa, hmotnostní prostorová rychlost = 2 h⁻¹, poměr vodíku vůči surovině = 1 000 m³/m³. Celkem byly realizovány tři experimenty, s cílem popsat vliv teploty na úpravu výše zmíněných parametrů.

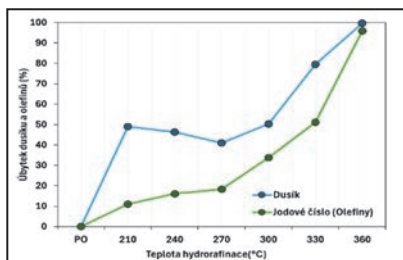
I) Hydrorafinace byla realizována na sulfidickém NiMo/Al₂O₃. Screening teplot byl proveden v rozsahu 210 °C – 360 °C. Během tohoto experimentu byla stanovena teplota potřebná k odstranění dostatečného množství kontaminantů pro parní krakování a současně pro snížení obsahu dusíku pod 25 mg/kg pro minimalizaci deaktivace hydrokrakovacího katalyzátoru.

II) Hydrokrakování bylo realizováno na sulfidickém katalyzátoru NiW/zeolit, kdy surovina nejdříve prošla hydrogenační rafinací za optimální reakční teploty 360 °C. Provozní teploty se lišily v závislosti na typu zpracované suroviny, kdy nejnižší teplota byla zvolena tak, aby došlo pouze k minimálním změnám frakčního složení oproti PO, zatímco za nejvyšší teploty většinu tvořila frakce do 250 °C. Pro hydrokrakování celého oleje se teplota pohybovala v rozmezí od 360 °C do 400 °C. Pro hydrokrakování frakce nad 200 °C byla teplota od 340 °C do 370 °C.

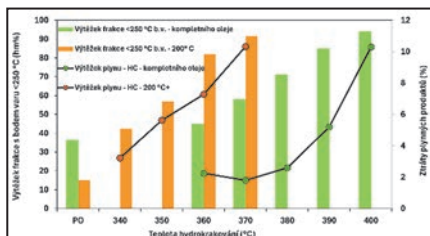
Produkty byly následně podrobeny stanovení obsahu dusíku, olefinů a destilační křivky metodou simulované destilace.

Výsledky

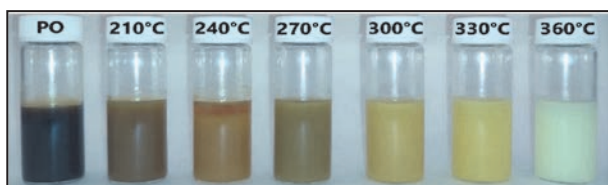
S rostoucí teplotou hydrorafinace byl zaznamenán pokles obsahu dusíku a olefinů ve vzorku. Při maximální testované teplotě 360 °C byl úbytek dusíku 99,7 % a úbytek olefinů 95,9 %. Z Obr. 2 vyplývá, že pro dosažení srovnatelného výtěžku jsou při hydrokrakování frakce 200 °C+ vyžadovány nižší teploty než při hydrokrakování celého oleje. Ztráty plynného produktu byly v obou případech velmi podobné. Úbytek kontaminantů má za následek změnu barvy vosku. Při nejnižší testované teplotě 210 °C má vosk tmavě hnědou barvu. S rostoucí teplotou se barva postupně mění na světle hnědou (270 °C), tmavě žlutou (300 °C) až na velmi světle žlutou/bílou (360 °C) (Obr. 3). S trendem rostoucí teploty se také mění barva produktu po hydrokrakování. V návaznosti na absenci těžkých uhlovodíkových řetězců a aromátů, vzorek při vyšších teplotách hydrokrakování ztrácel charakteristickou žlutou barvu (340 °C) a měnil se do čiré bezbarvé kapaliny s výrazně nižší viskozitou (370 °C) (Obr. 4).



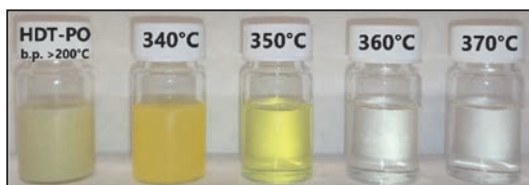
Obr. 1: Úbytek dusíku a olefinů v závislosti na teplotě hydrolařinace



Obr. 2: Výťažky frakce s bodem varu <250 °C a plyných produktů v závislosti na teplotě hydrokrakování (HC)



Obr. 3: Vliv teploty hydrolařinace na vzhled pyrolýzního oleje



Obr. 4: Vliv teploty hydrokrakování frakce 200 °C+ na vzhled produktu

Závěry a diskuse

Studie prokázala, že hydrolařinace s hydrokrakováním jsou účinné cesty, jak zvýšit kvalitu pyrolýzního oleje, zejména pro parní krakování. Proces však vyžaduje optimalizaci, aby se minimalizovala tvorba polymerních sraženin, které ucpávají vstup do reaktoru. Odstranění lehkých uhlovodíků z hydrokrakované suroviny sice nevedlo ke snížení ztrát kapalného produktu, avšak přispělo ke snížení požadované reakční teploty pro dosažení srovnatelné míry hydrokrakování.

Literatura

1. KUSENBERG, M.; ESCHENBACHER, A.; DJOKIC, M. R.; ZAYOUD, A.; RAGAERT, K.; DE MEESTER, S.; VAN GEEM, K. M. Opportunities and challenges for the application of post-consumer plastic waste pyrolysis oils as steam cracker feedstocks: To decontaminate or not to decontaminate? Waste Management 2022, 138, 83–115.

OPTIMALIZACE EXTRAKČNÍHO SYSTÉMU TBP–FeCl₃ PRO RECYKLACI LITHIA

Bc. Eliška Bradová, Ing. Jiří Kroužek, Ph.D.

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

Klíčová slova: lithium; recyklace; kapalinová extrakce; kritické suroviny; lithium-iontové baterie; TBP–FeCl₃; sekundární zdroje; cirkulární ekonomika; optimalizace

Úvod

Lithium se v posledních desetiletích stalo jednou z nejžádanějších komodit. Jeho globální spotřeba vzrostla z přibližně 2 kt v roce 2005 na 165 kt v roce 2023 a do roku 2030 se očekává více než dvojnásobný nárůst. V současné době za růstem spotřeby lithia stojí především poptávka po lithium-iontových (Li-ion) bateriích, které dnes odpovídají za 35 % celkové spotřeby. Těžba lithia z primárních zdrojů, především mořských solanek (59 %) a hornin (25 %), je energeticky i ekonomicky náročná a komplikovaná přítomností nečistot. S ohledem na tyto faktory a principy cirkulární ekonomiky nabývá rychle na významu potřeba recyklace lithia ze sekundárních zdrojů. Přesto se recyklují pouze ~ 3 % vysloužilých Li-ion baterií, přičemž znovuzískávání lithia je navíc věnována minimální pozornost. Vývoj efektivních a udržitelných metod recyklace lithia je tudíž velmi aktuální [1, 2].

Princip kapalinové extrakce lithia spočívá v přenosu iontů Li⁺ z vodné do nemísitelné organické fáze pomocí specifického extrakčního činidla. Proces vyniká zejména vysokou selektivitou a jednoduchostí za současného udržení nízkých nákladů, přičemž lze dosahovat čistoty a efektivity, které jsou při zpracování komplexních roztoků těžko dosažitelné jinými, méně flexibilními metodami [3, 4].

Tato práce se zaměřuje na optimalizaci podmínek kapalinové extrakce lithia pro umožnění jeho získávání z odpadních roztoků, jako jsou vybíjecí vody z recyklace Li-ion baterií, výluhy z „black mass“ či hasební vody po požárech elektromobilů. Studovaný systém tributylfosfátu (TBP) a FeCl₃ umožňuje extrakci lithia ve formě elektricky neutrálních nepolárních komplexů [5].

Použité metody

Experimenty kapalinové extrakce byly prováděny vsádkově ve 40ml vialkách se zajištěním kontaktu fází pomocí vortexu. Jako modelové vstupní vody byly použity vodné roztoky LiCl s přídavkem FeCl₃ (koextraktantu), MgCl₂ (pro úpravu celkové koncentrace chloridů) a HCl (pro zamezení hydrolyzy FeCl₃). Organická fáze sestávala z TBP a modifikátoru methylisobutylketonu (MIBK) rozpuštěných v petroleji. Pro stripování (zpětnou extrakci) byly použity vodné roztoky o různých koncentracích HCl a NaCl.

Zvolen byl statistický přístup k testování s využitím designů experimentů z programu Statistica 14. V první fázi byl použit frakční faktoriální design 2⁷⁻³ (2 úrovně, 7 faktorů, 16 testů), který umožnil identifikovat statisticky nejvýznamnější parametry ovlivňující proces, přičemž byly systematicky sledovány tři hlavní odezvy – účinnost extrakce lithia (E), jeho stripování (S) a celková výtěžnost procesu (V). Ověřena byla také možnost opakovaného uplatnění organické fáze po stripování k extrakci nové dávky vstupního roztoku. S využitím poznatků z první sady experimentů byl ve druhé fázi aplikován pokročilejší Central Composite Design ve face-centered režimu (6 faktorů, 30 testů), který již umožnil s pomocí center pointu jako třetí úrovně modelovat závislosti prostřednictvím regresních rovnic a vizualizovat výsledky formou odezvových ploch.

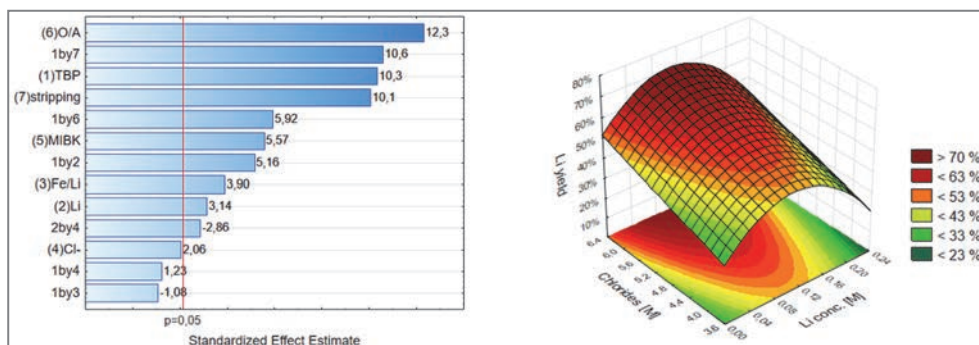
Tabulka 1: Hodnoty parametrů sledované v rámci experimentů

Parametr	Jednotka	Screening		Optimalizace		
		Low	High	Low	Center point	High
Koncentrace Li	mol·l ⁻¹	0,02	0,20	0,02	0,11	0,20
Koncentrace TBP	% obj.	30	70	50	60	70
Koncentrace modifikátoru	% obj.	0	30	10	20	30
Molární poměr Fe/Li	–	1,3	2,0	1,3	2,0	2,7
Poměr organické a vodné fáze	–	1:1	3:1	1:1		
Složení stripovacího činidla (koncentrace HCl + NaCl)	mol·l ⁻¹	0,3+5,0	6+0	1+4	2+3	3+2

Koncentrace prvků ve vstupní vodné fázi, vodné fázi po extrakci a po stripování byly stanoveny metodou atomové emisní spektrometrie s mikrovlnným plazmatem (Agilent 4200 MP-AES). Z rozdílů koncentrací byly pomocí bilančních rovnic spočteny E, S a V.

Výsledky

Mezi zásadní závěry získané z prvního designu experimentů patřila, kromě nalezení klíčových parametrů ovlivňujících proces (viz Obr. 1 vlevo; za statisticky významné lze považovat faktory přesahující hladinu významnosti znázorněnou červenou přímkou), také identifikace problému výrazného poklesu účinnosti extrakce při opakovaném použití regenerované organické fáze. Ten byl patrný zejména při aplikaci $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl jako stripovacího činidla.



Obr. 1: Paretův diagram vlivu faktorů na výtěžnost procesu (vlevo) a odezвовá plocha vlivu koncentrace lithia a chloridů na celkovou výtěžnost procesu (vpravo)

Výsledky druhého designu experimentů ukázaly, že vysoká koncentrace Cl^- a vysoký molární poměr Fe/Li mají silně pozitivní vliv na účinnost extrakce i celkovou výtěžnost procesu. Kombinace vysokých koncentrací těchto složek však vede k riziku tvorby třetí fáze, zejména při vyšší vstupní koncentraci lithia. Důvodem je překročení rozpustnosti vytvořeného komplexu v organickém rozpouštědle (petroleji). Přítomnost modifikátoru (MIBK) má tomuto jevu zamezovat [3]. Zjištěno dále bylo, že účinné stripování je obtížnější zajistit v případech, kdy je organická fáze více nasycena lithiem, tedy po extrakci z roztoků o vysoké vstupní koncentraci lithia. Na základě výsledků byl jako optimální kompromis identifikován stripovací roztok o složení $2,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl a $2,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaCl.

Závěry a diskuse

Aplikace statistického plánování experimentů se ukázala jako neocenitelný nástroj pro optimalizaci a pochopení komplexního systému kapalinové extrakce lithia. Hlavním přínosem práce je získání informací potřebných k pochopení nejen přímého vlivu jednotlivých faktorů, ale i jejich klíčových interakcí. Podstatným zjištěním byl zaznamenán problém s uplatněním organické fáze obsahující protonovanou formu extrakčního činidla v dalších cyklech. Nalezení kompromisního složení stripovacího činidla je klíčové pro potenciální víceetapovou a kontinuální uspořádání procesu. Získané výsledky poskytují solidní základ pro další fáze výzkumu. Ten bude zahrnovat primárně dokončení optimalizace a ověření vybraných podmínek na reálných matricích. Finální uplatnění by měl optimalizovaný proces nalézt v nedisperzním kontinuálním extrakčním procesu s využitím membránového kontaktoru.

Literatura

1. BUTT, Fraz Saeed et al. Lithium Harvesting from the Most Abundant Primary and Secondary Sources: A Comparative Study on Conventional and Membrane Technologies. online. Membranes, 2022, roč. 12, č. 4, s. 373. ISSN 2077-0375. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/membranes12040373>.
2. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. Global Critical Minerals Outlook 2024. 2024.
3. SWAIN, Basudev. Recovery and recycling of lithium: A review. online. Separation and Purification Technology, 2017, roč. 172, s. 388–403. ISSN 1383-5866. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>.
4. ZHOU, Zhiyong et al. Recovery of lithium from salt-lake brines using solvent extraction with TBP as extractant and FeCl_3 as co-extraction agent. online. Hydrometallurgy, 2020, roč. 191, s. 105244. ISSN 0304-386X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105244>.
5. ZHOU, Zhiyong et al. A Study on Stoichiometry of Complexes of Tributyl Phosphate and Methyl Isobutyl Ketone with Lithium in the Presence of FeCl_3 . online. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2012, roč. 20, č. 1, s. 36–39. ISSN 1004-9541. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(12\)60360-7](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(12)60360-7).

HYDROMETALURGICKÉ POSTUPY ZPĚTNÉHO ZÍSKÁVÁNÍ KOVŮ PŘI RECYKLACI LI-ION AKUMULÁTORŮ

Matěj Vymětal, Ing. Václav Durd'ák, Ph.D.

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

Klíčová slova: srážení; recyklace; titrace; srážecí křivka; pH; Li-ion baterie; black mass

Úvod

Součástí hydrometalurgického postupu recyklace kovů z Li-ion baterií mohou být zejména srážecí reakce, extrakce a stripování kovů z extrakčního činidla [1]. V rámci projektu, pod kterým vzniká i tato práce, je pozornost zaměřena především na kobalt, nikl a mangan. Tyto kovy mají své body srážení natolik blízko, že by jejich vzájemná separace principem srážení byla velmi neúčinná [2]. Tyto cenné kovy se proto snažíme oddělit pomocí membránové extrakce. Nicméně srážení si i přesto zaslouží pozornost, a to z několika důvodů. V roztocích z použitých baterií (tzv. black mass) se ve znatelném množství vyskytují také měď, železo, hliník, vápník, lithium nebo chrom (viz Tab. 1) [3]. A naopak některé z těchto prvků jsme schopni srážením oddělit efektivně. Srážení jednotlivých kovů postupuje v řadě: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} \rightarrow (\text{Ni}^{2+} \approx \text{Co}^{2+}) \rightarrow \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \rightarrow (\text{Li}^+ \text{ se v podstatě nesráží})$. Znalost srážecího chování je zásadní i proto, že membránová extrakce pracuje s velmi úzkými kapilárami, které se mohou při vzniku sraženiny snadno ucpat a vyřadit celý extrakční modul z provozu. Je proto nutné porozumět jak chování jednotlivých kovů, tak především chování jejich reálných směsí, kde dochází k výrazným vzájemným interakcím a systém může vykazovat značné odchylky od ideální teorie.

Použité metody

Pro popis srážecí křivky jsme použili titrační metodu pomocí digitální byrety Titronic 300 Module. Jako titrační činidlo byl použit roztok NaOH. Jako rozpouštědlo pro NaOH i jednotlivé soli slouží vždy demineralizovaná voda. Titrace se provádí pro roztoky solí, a to buď pro sírany nebo pro chloridy sledovaných kovů. Do roztoku jsou ponořeny pH a ORP sondy (WTW Multi 350i). Do MS Excel jsou zaznamenávány jednotlivé body měření. Po ustálení rovnováhy se vždy zapíše hodnota přidaného objemu NaOH, hodnota pH a hodnota ORP. V excelu se pak pomocí těchto bodů (cca 50 bodů) sestrojí jak srážecí křivka závislosti hodnoty pH na objemu, tak křivka závislosti ORP na objemu. Z křivek se potom vyčítá bod srážení, bod největší pufrací kapacity a bod konce srážení. V průběhu měření jsou také postupně odebírány vzorky ze zásobního roztoku (cca 20 vzorků). Vzorky nesmí obsahovat žádnou sraženinu, proto je každý vzorek filtrován. Vzorky jsou následně změřeny na AES (Agilent 4200 MP-AES), čímž je určeno zastoupení jednotlivých kovů ve vzorcích v průběhu titrace.

Tabulka 1: Zastoupení vybraných prvků ve výluzích z baterií (black mass)

Data z AES	Ni	Mn	Co	Li	Cu	Al	Fe	Ca	Cr
Koncentrace v $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	1167,25	606,15	444,66	294,22	218,94	180,23	148,59	19,50	3,08

Výsledky

Nejprve byly proměřeny roztoky obsahující vždy pouze jeden kov (resp. sůl daného kovu) viz Tabulka 2. Dále byl měřen roztok o kombinaci dvou kovů, konkrétně ekvimolární směs NiCl_2 a CoCl_2 viz Tabulka 3.

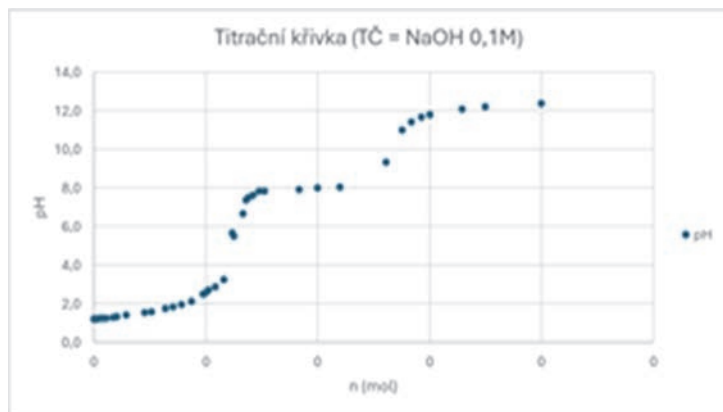
Tabulka 2: Body srážení roztoků jedné soli

pH	NiSO_4	MnSO_4	CoSO_4	NiCl_2	MnCl_2	CoCl_2
Bod srážení	6,60	7,80	6,89	5,89	7,14	6,26

Tabulka 3: Body srážení roztoku dvou solí

pH	$\text{NiCl}_2 + \text{CoCl}_2$
Bod srážení	7,05

Třetí oblast dosavadních experimentů spočívala v přípravě modelového roztoku chloridů výše zmíněných osmi kovů se složením odpovídajícím výluhu z „black mass“, jenž byl změřen na AES pro zjištění zastoupení jednotlivých prvků, viz Tab. 1. Zde je uvedeno grafické znázornění výsledků (viz Obr. 1), jehož interpretace je součástí závěrečného shrnutí.



Obr. 1: Titrační křivka pro modelový roztok chloridů osmi kovů

Závěry a diskuse

V provedených experimentech se potvrdilo, že Co, Ni a Mn se sráží při velmi blízké hodnotě pH a jejich separace pomocí srážecích metod by byla proto velmi nevýhodná. Dále se ukázalo, že se síranové soli sledovaných kovů začínají srážet při pH přibližně o 0,5 jednotky vyšším než jejich chloridové analogy. Jako pravděpodobný důvod se jeví tvorba iontových párů a slabých komplexů, které snižují aktivitu volného kovového kationtu v roztoku. Sulfátový aniont je silně hydratovaný a vytváří s kovovými kationty stabilnější iontové páry než chlorid. Tyto částice snižují aktivitu volného M^{2+} v roztoku a kvůli silné hydrataci je jejich výměna za OH^- energeticky nevýhodná. K dosažení kritické přesycenosti vůči $M(OH)$ je proto nutná vyšší koncentrace OH^- , což se projeví posunem bodu srážení do vyšší hodnoty pH. U směsi Ni^{2+} a Co^{2+} byl pozorován posun bodu srážení až k $pH \approx 7,0$, tedy výrazně výše než u samostatných solí. Lze to interpretovat jako kombinaci „soutěžení“ obou kovů o OH^- a tvorby smíšených hydroxo-komplexů a podvojných hydroxidů, které mají odlišnou rozpustnost než čisté $Ni(OH)$ a $Co(OH)$. K posunu přispívá i vyšší pufrací kapacita vícesložkového systému a vyšší iontová síla roztoku, která snižuje aktivitu H^+ iontů. Ještě výraznější efekty se projeví u titrace osmiprvkové směsi (Co, Ni, Mn, Cr, Ca, Fe, Li, Cu) v poměrech odpovídajících „blackmass“ z Li-ion baterií. Počáteční úsek křivky vykazuje velmi pozvolný nárůst hodnoty pH, což odpovídá velmi vysoké pufrací kapacitě systému. Přidaný hydroxid je nejprve spotřebováván na neutralizaci zbytkové kyseliny z loužení a H^+ iontu vznikajícího hydrolyzou vícemocných kovů (zejména Fe^{3+} a Cr^{3+}). Teprve po vyčerpání této pufrací kapacity dochází k výraznějšímu nárůstu pH a postupnému vypadávaní snadněji srážejících se kovů (Fe, Cr, Cu). Následující „plato“ lze přiřadit hlavnímu srážení trojice Co, Ni a Mn, po jehož ukončení hodnota pH opět roste. Závěrečné zploštění křivky při $pH \approx 12$ přisuzujeme kombinaci velmi vysoké iontové síly a omezené změny aktivity H^+ v této oblasti. Tato práce tedy přispívá k řešení optimalizace extrakční jednotky – vymezuje rozmezí pH, ve kterém je možné se pro účinnou extrakci pohybovat a kdy bude naopak docházet k nežádoucím projevům jako je srážení v zařízení.

Literatura

1. SINGH, Nityanand, Kedhareswara Sairam PASUPULETI, Hee-Nam KANG, Tae-Hyuk LEE a Jin-Young LEE. Enhancing selective extraction and recovery of critical metals from spent NCM black mass through a leaching procedure followed by precipitation and liquid-liquid extraction processes. Hydrometallurgy [online]. 2026, 239, 106604. ISSN 0304386X. Dostupné z: doi:10.1016/j.hydromet.2025.106604.
2. MA, Liwen, Zuoren NIE, Xiaoli XI a Xiaokang LI. Theoretical simulation and experimental study on nickel, cobalt, manganese separation in complexation-precipitation system. Separation and Purification Technology [online]. 2013, 108, 124–132. ISSN 13835866. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2013.01.044.
3. DAVIS, Krystal a George P. DEMOPOULOS. Hydrometallurgical recycling technologies for NMC Li-ion battery cathodes: current industrial practice and new R&D trends. RSC Sustainability [online]. 2023, 1(8), 1932–1951. ISSN 2753-8125. Dostupné z: doi:10.1039/D3SU00142C.

KAPALINOVÁ EXTRAKCE KOBALTU Z VODNÝCH ROZTOKŮ POMOCÍ IONTOVÉ KAPALINY ALIQUAT 336

Lukáš Bartoš, Ing. Václav Durd'ák, Ph.D., Ing. Annelie Kadlecová

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

Klíčová slova: recyklace; kritické materiály; kapalinová extrakce; kobalt; Aliquat 336

Úvod

Kobalt je kritická surovina s využitím ve slitinách, magnetech, katalyzátorech a s postupujícím rozvojem elektromobility nyní nejvýznamněji i v akumulátorech. Obavy o dostupnost přírodních ložisek a jejich poloha v politicky nestabilních oblastech spolu se vzrůstající poptávkou vyvíjejí tlak na využívání sekundárních zdrojů kobaltu. Ty jsou v současnosti často zpracovávány hydrometalurgickými postupy, které dokážou s vysokou účinností separovat jednotlivé kovy a další materiály. Během těchto procesů se jako meziprodukt může vyskytnout roztok kobaltu a dalších kovů s podobnými chemickými vlastnostmi, které nelze oddělit konvenčními postupy například ve formě srážení [1]. Pro efektivní separaci kobaltu z těchto roztoků je vhodná kapalinová extrakce, při které lze za použití vhodného extrakčního činidla dosáhnout vysoké účinnosti i selektivity oproti dalším přítomným kovům [2]. Jedním z těchto extrakčních činidel je komerčně dostupná iontová kapalina Aliquat 336 (methyltrioktylamonium chlorid).

V této práci bylo optimalizováno složení extrakčního roztoku s cílem prevence vzniku emulze a třetí fáze, která komplikuje separaci produktu. Za tímto účelem bývá do extrakčního roztoku přidáván fázový modifikátor například ve formě alifatického alkoholu. Dále byl studován vliv hodnoty pH vodné fáze a také koncentrace chloridových iontů na účinnost extrakce, s ohledem na obecně přijímaný mechanismus, podle kterého Aliquat 336 extrahuje kobalt ve formě $(\text{CoCl}_4)^{2-}$ [3, 4].

Použité metody

Při optimalizaci složení extrakčního roztoku byla studována stabilita fázového rozhraní v závislosti na hodnotě pH vodné fáze, koncentraci Aliquat 336 v organické fázi a přídavku fázového modifikátoru do organické fáze. Vodnou fázi tvořila destilovaná voda nebo voda z vodovodního řadu. Jako organická fáze byl použit roztok Aliquat 336 v petroleji o koncentraci $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ nebo $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ s obsahem fázového modifikátoru (dekan-1-ol). Jako vodná fáze pro extrakci kobaltu byl použit roztok heptahydrátu síranu kobaltnatého o koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; pro studium vlivu koncentrace chloridových iontů byl použit hexahydrát chloridu hořečnatého.

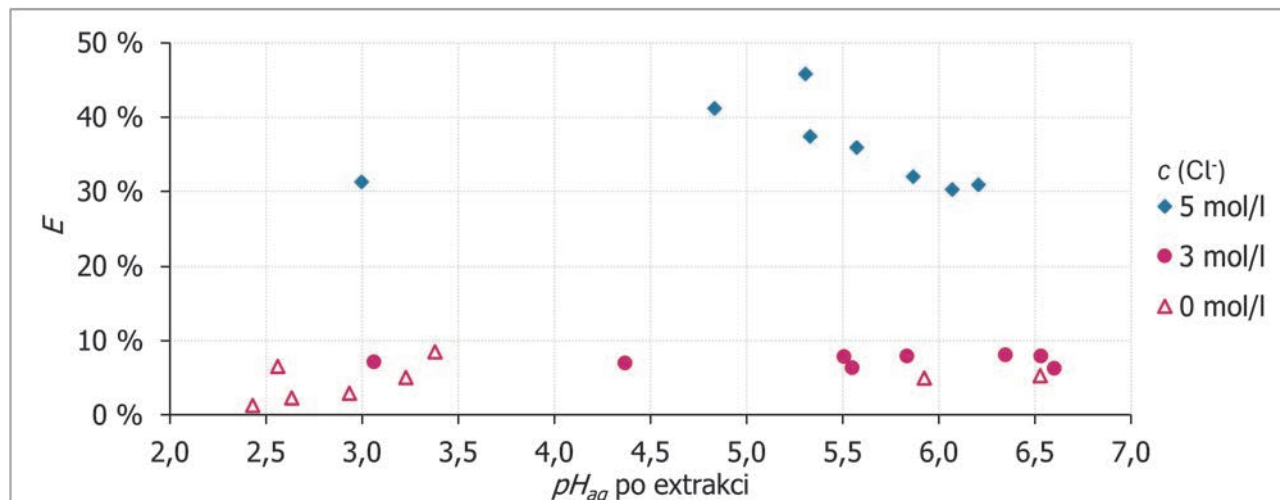
V rámci celé práce byl poměr vodné a organické fáze 1:1, pro úpravu hodnoty pH vodné fáze byly použity roztoky kyseliny sírové a hydroxidu sodného a extrakce byla realizována třepáním po dobu 3 minut. Obsah kobaltu ve vodné fázi byl po extrakci analyzován metodou MP–AES (Agilent 4200 MP–AES), hodnota pH vodné fáze po extrakci byla měřena pomocí WTW Multi 350i.

Výsledky

Prvotní experimenty se věnovaly složení vodné fáze a na základě jejich výsledků bylo rozhodnuto v této části studie použít vodu z vodovodního řadu, jelikož pro různé hodnoty pH a koncentrace fázového modifikátoru (4 a 6 obj. %) poskytuje stabilnější fázové rozhraní a také iontovým obsahem lépe odpovídá složení roztoku kovů pro extrakci. Vliv přídavku dekanolu, jako fázového modifikátoru, byl studován při koncentraci extrakčního činidla $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, a to vždy při různých výchozích hodnotách pH vodné fáze (pH = 3; 5; 7). Při koncentraci Aliquat 336 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ bylo dosaženo stabilního fázového rozhraní již při přídavku 4 obj. % dekanolu, a to v širokém rozsahu pH; vodná a organická fáze se po protřepání rozdělily zpravidla do 1 minuty. Vyšší přídavek dekanolu (6 obj. %) již nevedl k dalšímu zlepšení stability. Při koncentraci Aliquat 336 $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ oproti tomu zpravidla nedošlo k rozdělení fází ani po několika hodinách, a to ani při přídavku dekanolu 10 obj. %. Na základě těchto výsledků byl pro další postup připraven extrakční roztok s koncentrací Aliquat 336 $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, s 4 obj. % dekanolu a s petrolejem jako rozpouštědlem.

Extrakce kobaltu z vodného roztoku byla nejprve studována bez přídavku chloridových iontů, opět pro různé hodnoty pH. Extrakční účinnost se pohybovala v jednotkách procent, při úpravě pH pomocí hydroxidu byl navíc často pozorován vznik nežádoucí sráženiny, a to zejména při hodnotách pH > 6.

Přídavek chloridových iontů omezil vznik sraženiny na minimum a při vyšších koncentracích vedl k výraznému zvýšení účinnosti (Obr. 1). Při koncentraci chloridových iontů $5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ lze navíc probíhající extrakci pozorovat pouhým okem díky vzniku jasně modré formy kobaltu $(\text{CoCl}_4)^{2-}$ v organické fázi, a to v omezené míře ještě před samotným vytřepáváním.



Obr. 1: Účinnost extrakce z vodného roztoku kobaltu v závislosti na pH a koncentraci chloridových iontů; $c(\text{Co}^{2+}) = 0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $c(\text{Aliquat 336}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Závěry a diskuse

V první části této práce bylo zkoumáno složení roztoku extrakčního činidla Aliquat 336 pro extrakci kobaltu. Díky přidavku 4 obj. % fázového modifikátoru (dekanol) bylo dosaženo potlačení nežádoucích efektů ve formě emulze nebo třetí fáze. Výsledky rovněž prokázaly horší vlastnosti s rostoucí koncentrací extrakčního činidla; tuto skutečnost popisují i dřívější práce zaměřené na toto téma [4]. Navíc lze z výsledků usoudit, že tvorba emulze je omezena i rostoucí iontovou silou vodné fáze, což potvrzují i výsledky zaměřené na extrakci kobaltu s přidavkem chloridových iontů.

Druhá část práce byla zaměřena na samotnou extrakci kobaltu. Účinnost extrakce se výrazně zvyšuje při přidavku vysoké koncentrace chloridových iontů ($5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), v ostatních případech dosahuje maximálně 10 %. Hodnota pH vodné fáze má na extrakční účinnost nižší vliv, přesto lze pozorovat mírný pokles přibližně okolo $\text{pH} = 6$. Ten může být způsoben počátkem tvorby sraženiny $\text{Co}(\text{OH})_2$, která podle literatury nastává přibližně při $\text{pH} = 7$ [5] a pomocí které lze zdůvodnit i viditelné zakalení roztoku při těchto podmínkách.

Literatura

1. CHANDRA, M., YU, D.; TIAN Q.; GUO X. Recovery of Cobalt from Secondary Resources: A Comprehensive Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* [online]. 2022, 43(6), 679–700. ISSN 0882-7508, 1547-7401. Dostupné z: doi:10.1080/08827508.2021.1916927.
2. SAHU, S.; DEVI N. Hydrometallurgical treatment of spent lithium ion batteries using environmentally friendly leachant and extractant. *Journal of Material Cycles and Waste Management* [online]. 2023, 25(6), 3303–3315. ISSN 1611-8227. Dostupné z: doi:10.1007/s10163-023-01754-0.
3. SATO, T., SHIMOMURA T., MURAKAMI S., MAEDA T.; NAKAMURA T. Liquid-liquid extraction of divalent manganese, cobalt, copper, zinc and cadmium from aqueous chloride solutions by tricaprylmethylammonium chloride. *Hydrometallurgy* [online]. 1984, 12(2), 245–254. ISSN 0304386X. Dostupné z: doi:10.1016/0304-386X(84)90037-9.
4. KAO, H.-C.; JUANG R.-S. Kinetic analysis of non-dispersive solvent extraction of concentrated Co(II) from chloride solutions with Aliquat 336: Significance of the knowledge of reaction equilibrium. *Journal of Membrane Science* [online]. 2005, 264(1), 104–112. ISSN 0376-7388. Dostupné z: doi:10.1016/j.memsci.2005.04.026.
5. DJOUDI, N., MOSTEFA M.L.P. a MUHR H. Precipitation of Cobalt Salts for Recovery in Leachates. *Chemical Engineering & Technology* [online]. 2019, 42(7), 1492–1499. ISSN 1521-4125. Dostupné z: doi:10.1002/ceat.201800696.

DLHODOBÉ HODNOTENIE EKOTOXICITY HASIACEJ VODY Z POŽIAROV LÍTIUM-IÓNOVÝCH BATÉRIÍ V ZÁVISLOSTI OD DOBY VYLÚHOVANIA

Eva Nagyová, Mgr. Klára Anna Mocová, Ph.D.

Ústav chemie ochrany prostredí; e-mail: nagyovae@vscht.cz

Kľúčové slova: ekotoxická; hasiaca voda; lítium-iónová batéria; *Lemna minor*; DHA

Úvod

Enormný rast trhu lítium-iónových batérií je poháňaný veľkým dopytom po elektromobiloch a obnoviteľných zdrojoch. Tento rast vedie k potrebe využitia analytických metód testovania, aby sa zaručila kvalita produktov, ochrana zdravia a životného prostredia [1]. Jedným z významných problémov týchto batérií je nebezpečenstvo vznietenia pri prehriatí či poškodení. K významnému riziku zahorenia batérie dochádza pri haváriách elektromobilov, čo vedie ku kontaminácii zložiek životného prostredia. Požiare lítium-iónových batérií môžu dosiahnuť extrémne vysoké teploty, niekedy až 1 300 °C, čo vyžaduje výrazne väčšiu spotrebu hasiaceho prostriedku. Batérie majú tendenciu k samovznieteniu aj po uhasení elektromobilu, a preto je potrebné ich ochladzovanie po ukončení zásahovej činnosti. Pre tento účel sa používajú špeciálne kontajnery naplnené vodou, ktorá ochladzuje batériu, a tým dochádza k zataveniu horenia a ďalších chemických reakcií, ktoré by mohli viesť ku opätovnému zahoreniu [2].

Zhodnotenie dopadu ochladzovacej vody na životné prostredie je významným prvkom ochrany a prevencie intoxikácie povrchových tokov. Pre tento účel bol vykonaný test zahorenia dvoch nepoužitých lítium-iónových batérií rovnakého typu, ktoré boli po vznietení uložené do sudov s ochladzovacou vodou. Vzorky vôd sa odoberali v pravidelných intervaloch po dobu 112 dní. Cieľom práce bolo zistiť toxicitu týchto vôd v závislosti od doby lúhovania a interpretovať možné riziká na životné prostredie.

Použité metódy

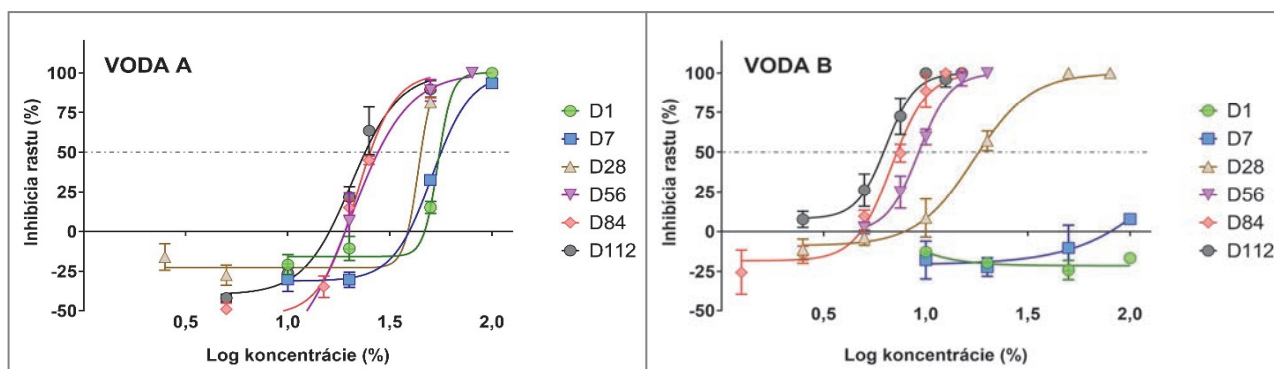
Test toxicity bol stanovený na sladkovodnej rastline *Lemna minor* (žaburinka menšia). U každej vzorky bola vytvorená koncentračná rada podľa normy ČSN EN ISO 20079. Do kadičiek bola pridávaná približne rovnako veľká biomasa rastlín, ktorá sa nechala vo vzorkách kultivovať 7 dní. Výsledná inhibícia rastu sa určila pomocou obrazovej analýzy. Následne bol spektrofotometricky stanovený obsah chlorofylu v listoch žaburinky, a to po extrakcii v methanole [3].

Mikrobiálna aktivita bola určená zmeraním dehydrogenázovej aktivity (DHA), ktorá bola prevedená na kyslej a alkalickej pôde 7 dní po ich kontaminácii hasiacimi vodami. Postup bol v zhode s normou ČSN EN ISO 23753-1 (2,00 ± 0,05 g čerstvej pôdy na skúmavku, 1%-ný roztok trifenylnitrotetrazóliumchloridu v pufre, extrakcia acetónom, spektrofotometrické stanovenie pri 485 nm). Výsledky boli interpretované vztiahnutím na sušinu. Kontaminované pôdy boli ďalej použité na zmeranie pH podľa normy ČSN EN ISO 10390.

Výsledky

Test toxicity na *Lemna minor*

Výsledky boli vyhodnotené z hľadiska inhibície rastovej rýchlosti a inhibície chlorofylu. Pozorované hodnoty inhibície dokazujú vysokú toxicitu hasiacich vôd už pri relatívne nízkych koncentráciách (Obr. 1). Porovnaním oboch typov vôd dochádza ku variabilite výsledkov, čo naznačuje, že stupeň zahorenia batérie môže výrazne vplývať na toxicitu výluhu. Ukázalo sa, že voda A (z batérie po skutočnom zahorení) bola toxická od prvého dňa odobratia, zatiaľ čo voda B (z batérie, pri ktorej došlo len k termálnemu úniku a intenzívnemu dymeniu, bez otvoreného horenia) začala byť toxická až po mesiaci. U oboch vôd toxicita rástla so zvyšujúcou dobou vylúhovania batérií a po mesiaci už bola významná. Výsledky obsahu chlorofylu síce neboli vzhľadom na limitovaný rozsah príspevku zahrnuté do obrázkov, no možno konštatovať, že sledovali podobný trend ako zistenia pri parametri rastu. Meranie chlorofylu pritom potvrdilo, že rôzne výluhy batérií vykazujú mierne odlišnú citlivosť pri porovnaní fyziologického a morfológického parametra.



Obr. 1: Porovnanie inhibície rastu *L. minor* vo vode A a vode B v závislosti na dobe lúhovania batérie

Na Obr. 1 a v Tab. 1. a Tab. 2 - značenie DXX, kde XX zodpovedá počtu dní lúhovania; napr. D1 ~ 1 deň, D7 ~ 7 dní, atď.

Dehydrogenázová aktivita pôd

Namerané pH malo podstatný vplyv na výsledky DHA (Tabuľka 1, Tabuľka 2). Hodnota pH plynule rástla so zvyšujúcou sa dobou lúhovania batérií u oboch typoch pôd. Meraním mikrobiálnej aktivity v pôde bolo zistené, že aktivita mikroorganizmov klesá so zvyšujúcim sa pH pôdy. Výsledky ukázali, že úbytok mikrobiálnej aktivity nastal až vo vode odobratej po troch mesiacoch, avšak nebol tak významný (viď Tab. 1, Tab. 2).

Tabuľka 1: Výsledky DHA a pH pôd kontaminovaných vzorkou vody A

typ pôdy		D1	D7	D28	D56	D84	D112
Lufa	inhibícia DHA (%)	0,1 ± 0,6	9,4 ± 2,7	5,4 ± 7,0	10,6 ± 4,1	19,4 ± 4,0	22,0 ± 3,0
2.2	pH pôdy	5,9 ± 0,2	6,0 ± 0,2	6,2 ± 0,1	6,1 ± 0,2	6,3 ± 0,1	6,5 ± 0,1
Lufa	inhibícia DHA (%)	0,5 ± 1,2	-11,5 ± 3,8	-4,7 ± 1,0	-4,7 ± 2,0	3,6 ± 2,1	7,9 ± 2,3
2.4N	pH pôdy	7,2 ± 0,0	7,3 ± 0,1	7,4 ± 0,1	7,5 ± 0,1	7,4 ± 0,1	7,6 ± 0,1

Tabuľka 2: Výsledky DHA a pH pôd kontaminovaných vzorkou vody B

typ pôdy		D1	D7	D28	D56	D84	D112
Lufa	inhibícia DHA (%)	-4,8 ± 0,2	-1,3 ± 1,7	-21,1 ± 1,6	-6,8 ± 4,9	-2,4 ± 4,2	-7,1 ± 2,8
2.2	pH pôdy	5,8 ± 0,2	5,8 ± 0,2	6,2 ± 0,1	6,3 ± 0,2	6,5 ± 0,1	6,7 ± 0,1
Lufa	inhibícia DHA (%)	-3,0 ± 0,9	-0,7 ± 1,8	-1,0 ± 2,8	7,7 ± 2,2	14,9 ± 5,3	21,4 ± 0,4
2.4N	pH pôdy	7,2 ± 0,0	7,2 ± 0,0	7,4 ± 0,1	7,6 ± 0,1	7,6 ± 0,1	7,8 ± 0,1

Záver a diskusia

Práca potvrdila, že toxicita hasiacich vôd z lítium-iónových batérií je významná a predstavuje riziko pre vodný a pôdny ekosystém. Ochladzovaním zahorených batérií dochádza k postupnému uvoľňovaniu chemických látok, ktoré výrazne kontaminujú hasiacu vodu. Toxicita vôd z dobou lúhovania batérie rastie, a preto je potrebné eliminovať ochladzovanie zhorenej batérie len na nevyhnutný čas, aby sa zabránilo samovznieteniu. Získané výsledky poukazujú na potrebu monitorovania a správneho nakladania s týmto typom odpadnej vody a dôležitosť ďalšieho výskumu.

Literatura

1. Analytical Measurements and Vacuum Solutions for the Lithium-Ion Battery Industry. 2023; Dostupné z: <https://www.agilent.com/cs/library/primers/public/primer-LIB-agilent-solutions-5994-6848en-agilent.pdf>.
2. KONÁRIK, M., et al., Vybrané problémy hasičských jednotiek pri zdolávaní požiarov elektromobilov. KRÍZOVÝ MANAŽMENT CRISIS MANAGEMENT, 2023.
3. ALAN, R.W., The spectral determination of chlorophyll a and b, as well as total carotenoids, using various solvents with spectrophotometers of different resolution. Plant Physiol, 1994. 144(3): p. 307-313.

OPTIMALIZACE AOPS METODOU ODEZVOVÝCH PLOCH PRO DEGRADACI API V MODELOVÝCH ODPADNÍCH VODÁCH

Bc. Richard Kostrakiewicz, Ing. Adam Loos, Ing. Radek Škarohlíd, Ph.D.

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

Klíčová slova: peroxodisíran; finasterid; degradace; AOPs; nanoželezo

Úvod

Aktivní farmaceutické látky (API), které konvenční čistírny odpadních vod (ČOV) nedokážou efektivně odstranit [1], jsou v povrchových vodách běžně detekovány a mohou negativně ovlivňovat vodní ekosystémy i lidské zdraví. Pokročilé oxidační procesy (AOPs) s využitím aktivovaného peroxodisíranu (PDS) nabízí potenciálně účinné řešení pro rozklad těchto perzistentních mikropolutantů přímo v místě provozů jejich produkce [2]. Aktivace PDS pomocí sulfidizovaných nanočástic železa (S-nZVI) umožňuje generaci těchto radikálů přímo ve vodné fázi a zvyšuje účinnost celého procesu [1]. Účinnost degradace je ovlivněna přítomností scavengerů, které s radikály interagují a snižují oxidační účinnost systému směrem k API [3]. Tato práce se zaměřuje na optimalizaci AOPs s využitím metod odezвовých ploch (RSM) pro degradaci hormonu finasteridu (FIN) v modelových odpadních vodách (OV), což umožní efektivněji navrhovat a řídit procesní parametry s cílem zvýšit účinnost odstranění farmak z odpadní vody.

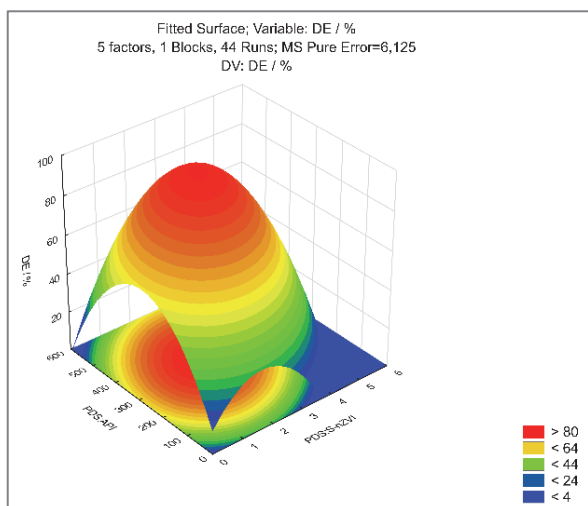
Použité metody

Základem studie bylo navržení souboru vsádkových experimentů v programu Statistica centrálním kompozitním modelem (CCD) pro následné vyhodnocení metodou RSM. Sledováno bylo pět parametrů potenciálně ovlivňujících degradační účinnost FIN: molární poměry PDS:S-nZVI, PDS:API, koncentrace scavengerů (Cl^- a huminové kyseliny (HA)) a surfaktantu (Tween 80). Všechny systémy byly okyseleny na $\text{pH} \approx 3$ přidáním HCl. Vstupní koncentrace FIN byla $2,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a koncentrace zásobního roztoku PDS $1,4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Připravené reaktory s modelovou odpadní vodou byly temperovány na 23°C v termostatu a míchány na 100 rpm po dobu 60 minut od aplikace PDS s S-nZVI. Po hodině byl z reaktoru odebrán vzorek filtrovaný přes stříkačkový PTFE filtr ($0,2 \mu\text{m}$) do vialky s připravenou kyselinou askorbovou (AA) v molárním poměru AA:PDS 50:1 pro okamžité zastavení reakce v analytickém vzorku. Následně proběhlo měření pH a analýza FIN na HPLC-DAD (1260 Infinity II, Agilent). Z poklesu koncentrace FIN byla vypočtena degradační účinnost reakce, která byla použita jako odezva v RSM statistické analýze. Ze znalosti těchto dat byly v programu Statistica vytvořeny odezвовé plochy, které mohou posloužit jako prediktivní modely pro chování AOPs systému při konkrétních hodnotách parametrů interpolovatelných v hranicích modelu.

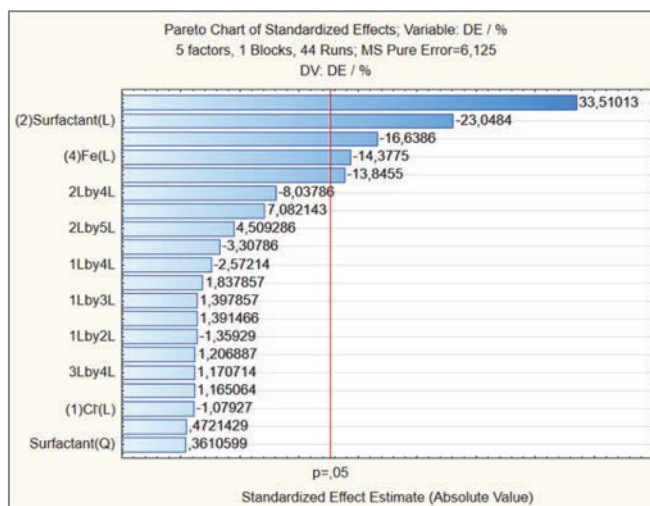
Výsledky

Ze statistické analýzy experimentálních dat metodou RSM byla získána polynomiální regresní funkce popisující chování multiparametrického systému obsahujícího Cl^- , HA a Tween 80. V programu Statistica byly vytvořeny modely reprezentující chování tří systémů. Na Obr. 1 je zobrazena odezвовá plocha znázorňující závislost degradační účinnosti (osa z) na molárních poměrech PDS:API (osa y) a PDS:S-nZVI (osa x) v systémech s nejnižšími koncentracemi scavengerů a surfaktantu. Analogicky byly vyhotoveny modely se systémy se středními a vysokými hodnotami koncentrací scavengerů a surfaktantu. Tyto modely názorně demonstrují nelineární závislost degradační účinnosti na vybraných parametrech a umožňují identifikovat oblasti maximální účinnosti i potenciální limity procesu.

Na Obr. 2 je zobrazen Paretův diagram standardizovaných efektů, který kvantifikuje relativní vlivy jednotlivých faktorů a jejich interakcí na degradační účinnost. Za pomoci Paretova diagramu lze rychle identifikovat dominantní vlivy jednotlivých parametrů i jejich kombinované vlivy. S touto znalostí lze efektivněji řídit další optimalizaci procesu při daných podmínkách.



Obr. 1: RSM model pro nejnižší koncentrace scavengerů a surfaktantu



Obr. 2: Paretův diagram

Závěry a diskuse

Vytvořené modely lze využít pro optimalizaci procesu, kdy lze predikovat optimální poměry PDS:S-nZVI a PDS:API pro dané koncentrace scavengerů a surfaktantu. Z modelu je evidentní významný negativní vliv surfaktantu na účinnost degradace FIN. Tento zásadní vliv je vizualizován Paretovým diagramem. Ten jednoznačně ukazuje, že vliv surfaktantu významně převyšuje ostatní proměnné. Potvrzuje tak i výsledky regresní modelace, z níž je patrné, že pro dosažení stejných degradačních účinností, jako u systémů s nižšími koncentracemi scavengerů a surfaktantu, bylo v systémech s vyššími koncentracemi nutné použít vyšší dávky reakčních činidel. Dalším významným vlivem je obsah železa. S odchylkou od optima poměru PDS:S-nZVI na obě strany velmi rychle klesá degradace FIN. Koncentrace chloridů v testovaném rozmezí nebyla omezujícím parametrem pro účinnost odstranění FIN. Optimální poměry PDS:FIN a PDS:S-nZVI se obecně pohybovaly kolem 350:1 a 2,5:1. Tyto hodnoty představují nejlepší kompromis mezi maximální účinností degradace FIN a efektivním využitím PDS i S-nZVI v daném procesu. Optimalizační modely zároveň potvrzují, že při těchto poměrech lze dosáhnout vysokých degradačních výtěžků i při proměnlivých koncentracích Cl^- , HA a surfaktantu. Získané výsledky napomáhají předpovědi chování AOPs při daných koncentracích scavengerů a surfaktantu. Metoda RSM se ukázala jako spolehlivý statistický nástroj pro optimalizaci procesních parametrů.

Literatura

1. 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., Malaysia.
2. JIAO, J.; LI, Y.; SONG, Q.; WANG, L.; LUO, T.; GAO, C.; LIU, L.; YANG, S. (2022) Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) by Free Radicals in Advanced Oxidation Processes. Materials, China.
3. LI, Y.; ZHANG, C.; ZHAO, G.; SU, P.; WANG, J.; LI, Y.; ZHOU, W.; MU, Y.; ZHANG, J.; LIU, W. (2024) A critical review on antibiotics removal by persulfate-based oxidation: Activation methods, catalysts, oxidative species, and degradation routes. Process Saf. Environ. Prot., China.

SVÍČKY JAKO SKRYTÉ NEBEZPEČÍ: ANALÝZA KVALITY OVZDUŠÍ VE VNITŘNÍCH PROSTORECH ZA POMOCI GC-MS

Matyáš Novotný, Ing. Václav Durdák, Ph.D.

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

Klíčová slova: VOC; plynová chromatografie; kvalita ovzduší; svíčky; GC-MS; Tenax TA; syndrom nemocných budov

Úvod

Moderní člověk tíhne k trávení většiny svého času v uzavřených prostorech, ať už jde o byty, školy, kanceláře aj. Při užívání vnitřních prostor dochází k uvolňování těkavých organických látek (VOC) do ovzduší. Mnohé z místností přitom mohou být nedostatečně větrané a dochází ke kumulaci těchto látek. Vyšší koncentrace některých těkavých kontaminantů vedou ke zdravotním potížím jako například bolest hlavy, respirační obtíže, podráždění očí a kůže i zvýšené riziko rakoviny. O tomto fenoménu se v literatuře referuje jako o syndromu nemocných budov. Vyjma lidského metabolismu, stavebních materiálů, užívání čisticích a kosmetických prostředků nebo vaření dochází k uvolňování VOC také při pálení svíček. Pomocí plynové chromatografie byly analyzovány vzorky při pěti scénářích pálení svíček a srovnáním se vzorky získanými při běžném provozu bytu byl vyhodnocen vliv druhů vosku a následného větrání na výskyt těkavých látek ve vzorcích.

Použité metody

V první fázi práce byla pro zjištění běžně se vyskytujících látek použita pasivní adsorpce na sorpční trubice se sorbentem Tenax TA (200 mg, Mesh 35/60, Markes International) po dobu minimálně 36 hodin. Následně byla metoda vzorkování změněna na adsorpci s aktivním prosáváním vzduchu trubicí při průtoku $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Těkavé analyty byly ze sorbentu uvolněny v termodesorpčním zařízení TD100-xr (Markes International) při 280°C po dobu 5 minut při průtoku $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ se zachytem na sekundárním cold trapu (U-T2GPH-2S, Markes International). Cold trap byl následně desorbován při rychlém ohřevu na 300°C po dobu 3 minut a desorbát zaváděn pomocí nosného plynu He vyhřívanou cestou přímo do plynového chromatografu Agilent 8860 spojeného s hmotnostním detektorem s jednoduchým kvadrupólem 5977C GC/MSD (Agilent Technologies). Nosným plynem bylo helium s průtokem kolonou $1,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Teplotní program GC metody byl 45°C (2 min) s rychlostí ohřevu $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ do 300°C (3 min).

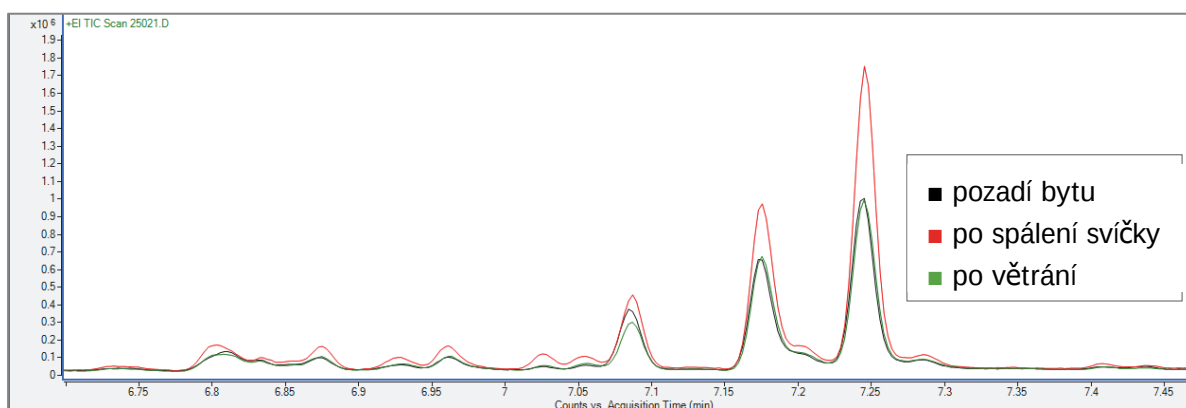
Výsledky

Tabulka 1: Nejčastěji zastoupené sloučeniny ve vzorcích bytu a jejich pravděpodobný původ

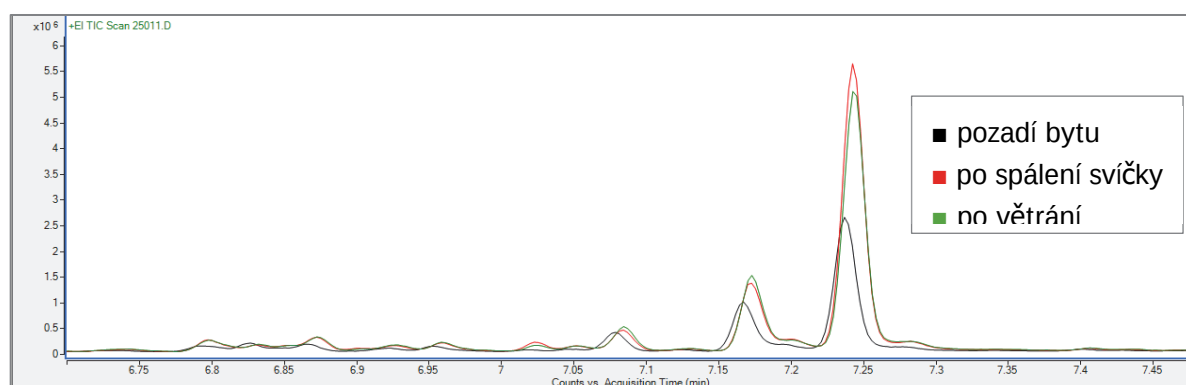
Sloučenina	Výskyt [%]	Původ	Sloučenina	Výskyt [%]	Původ
2-ethylhexan-1-ol	95	stavebniny	Nonanal	83	aromatická látka
o-tert-Butyl cyclohexyl acetát	86	domácí chemie	Ambreonne isomer 2	81	aromatická látka
3-Carene	88	aromatická látka	Hexanal	81	aromatická látka
α -pinen	86	aromatická látka	Benzaldehyd	69	aromatická látka
ethylacetát	84	domácí chemie	Toluen	67	rozpouštědlo

Tabulka 2: Koncentrace vybraných těkavých organických látek v bytě ve srovnání s ACGIH TLV® pro jednotlivé kontaminanty

		Toluen	Etylbenzen	P-xylen	Styren
TLV [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$]		75	87	87	42
vonná čajová svíčka	$\rho_{\text{pozadí}}$ [$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]	1,02	0,60	0,41	2,54
	$\rho_{\text{pálení}}$ [$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]	1,71	1,07	0,61	3,46
svíčka ze včelího vosku	$\rho_{\text{pozadí}}$ [$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]	<LOQ	<LOQ	0,66	2,94
	$\rho_{\text{pálení}}$ [$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$]	2,93	<LOQ	0,85	3,29



Obr. 1: Oblast chromatogramů zachycující relativní změnu obsahu látek po větrání 10 minut



Obr. 2: Oblast chromatogramů zachycující relativní změnu obsahu látek po větrání 1 minutu

Závěry a diskuse

Výsledky jasně ukazují zvýšení koncentrace těkavých látek v ovzduší bytu při pálení aromatizované čajové svíčky i svíčky ze včelího vosku. Během kvalitativní analýzy bylo metodou hmotnostní spektrometrie identifikováno přes dvě stě různých analytů. Tyto látky mohou vznikat uvolňováním z kolony či sorbentu, ale jde především o sloučeniny obsažené v domácí chemii a stavebních materiálech, vonné látky z produktů osobní hygieny nebo kontaminanty uvolňující se přímo v důsledku pálení svíček v uzavřeném prostoru. V Tab. 1 je uvedeno 10 nejčastějších analytů nalezených na trubicích vyjma látek jasně pocházejících z náplně kolony či ze sorbentu. Uvedený procentuální výskyt je dán jako poměr vzorků, ve kterých byl analyt detekován, ku všem sebraným vzorkům. V Tab. 2 jsou vybrány 4 analyty na základě jejich prokazatelné spojitosti s pálením vosků, zdravotní závadnost a možnosti kvantifikace pomocí standardu. Ze srovnání s prahovými hodnotami expozice od ACGIH je patrné, že ani po přímém spálení svíček nedosahují koncentrace ani vzdáleně hodnot ohrožujících lidské zdraví. Při desetiminutovém větrání se téměř vždy vrátilo množství detekovaných analytů na hodnotu podobnou výchozí hodnotě před pálením svíčky (viz Obr. 1). Minutové větrání se ukázalo jako zcela nedostatečné, neboť vzorky získané po zavření okna se jen mírně lišily od vzorků získaných přímo po spálení svíček (viz Obr. 2). V některých případech však množství kontaminantů v bytě po otevření okna vzrostlo, ačkoliv bylo prokázáno, že venkovní vzduch tyto látky obsahuje pouze ve stopových množstvích. Pro přesnou interpretaci výsledků by bylo nutné zcela porozumět cirkulaci vzduchu v bytě, což je mimo dosavadní rozsah této práce.

Literatura

1. PARMINDER K., RAJWANT K., VIMAL A. Potential indoor volatile organic compounds: Detrimental impact on health and environment. *AIP Conf. Proc.* 3 February 2023; 2558 (1): 020009. <https://doi.org/10.1063/5.0119890>.
2. VERA, T., VILLANUEVA, F., WIMMEROVÁ L., TOLIS, E. I. (2022). An overview of methodologies for the determination of volatile organic compounds in indoor air. *Applied Spectroscopy Reviews*, 57(8), 625–674. <https://doi.org/10.1080/05704928.2022.2085735>.
3. Occupational Safety and Health Administration - Occupational Chemical Database. <https://www.osha.gov/chemicaldata> (accessed Nov 18, 2025).

ÚČINNOST KAPALINOVÉ EXTRAKCE BENZENU Z VODNÉHO ROZTOKU

Amálie Hradečná, Ing. Václav Durd'ák, Ph.D., Ing. Eliška Vedralová

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

Klíčová slova: benzen; kapalinová extrakce; dekontaminace; FAME; n-heptan; alternativní extrakční činidla

Úvod

Benzen je těkavá aromatická látka hojně se vyskytující v chemickém průmyslu např. při výrobě plastů, detergentů, barviv a léčiv [1]. Zároveň je prokázaným lidským karcinogenem, dle Mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny (IARC) je zařazen do skupiny 1 („karcinogenní pro člověka“) [2]. Při jeho úniku do životního prostředí, zejména do podzemních vod, vytváří samostatnou nemísitelnou fázi, nicméně jeho značná část se rozpouští [3]. Jednou z možností odstranění rozpuštěného benzenu z vodného prostředí je kapalinová extrakce. Vhodné extrakční činidlo by mělo splňovat dva základní parametry: maximální extrakční účinnost a minimální environmentální dopad [4]. Tato práce zkoumá dvě extrakční činidla. Jako srovnávací standard slouží průmyslové rozpouštědlo n-heptan, které vykazuje vysokou účinnost extrakce organických látek, využívanou i v analytické chemii [5], avšak má negativní dopady na životní prostředí. Jako ekologicky šetrná alternativa byla zvolena směs methylesterů mastných kyselin (FAME), vyráběná z odpadů živočišného průmyslu. FAME je primárně známo jako alternativní palivo [5] a jeho využití v průmyslové extrakci není běžné.

Cílem práce je ověřit účinnost FAME při extrakci benzenu z vodného prostředí. Dále jsou zkoumány klíčové procesní parametry, zejména poměr extrakčního činidla a vodného roztoku.

Použité metody

Pro experimenty byla použita modelová kontaminovaná voda připravená z kohoutkové vody a benzenu. Kohoutková voda byla zvolena z důvodu přiblížení se reálným podmínkám na kontaminované lokalitě. Benzen byl dávkován tak, aby výsledná koncentrace v modelové vodě byla $1,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Benzen byl analyticky stanovován na plynovém chromatografu s plamenově ionizačním detektorem a head-space formou nástřiku (SHS-GC-FID). Pro analýzu byly vytvořeny řady kalibračních roztoků benzenu v rozsahu $0,096 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ – $9,690 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (low range) a $9,690 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ – $195,833 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (high range).

Pro studium účinnosti extrakce bylo vybráno několik poměrů extrakčního činidla s kontaminovanou vodou, konkrétně 1:1, 1:5, 1:10, 1:25, 1:50 a 1:100. Extrakční experimenty byly realizovány v nádobách typu Falcon o objemu 15 ml za laboratorní teploty, vždy v pěti paralelních stanoveních pro každý poměr. Nádoby vždy obsahovaly přesně navážené množství modelové vody a extrakčního činidla. Záznam váhy společně s výsledky analýz později sloužil pro výpočty účinnosti extrakčního procesu. Extrakce byla provedena ručním vytřepáním nádoby po dobu 1 minuty. Následně byl vzorek minutu centrifugován při 5 000 rpm pro rozsezení fází. Pro zajištění reprezentativního odběru vodné (spodní) fáze pro stanovení zbytkové koncentrace benzenu, aniž by došlo ke kontaminaci extrakčním činidlem, byl odběr vodné fáze proveden skrze stěnu nádoby. Do spodní části nádoby byl nejprve vyvrtán 1,5 mm otvor. Skrze tento otvor bylo následně odebráno 1 ml vzorku vody pomocí mikrostříkačky Hamilton. Odebraný 1 ml vzorku byl dávkován do předem připravených vial pro headspace analýzu s 9 ml destilované vody. Pro každou sadu experimentů byl měřen také slepý pokus, u kterého byl proveden obdobný postup jako u ostatních vzorků, z důvodu zohlednění možných ztrát při průběhu experimentů.

Výsledky

Výsledky byly vyhodnoceny jako průměrné hodnoty zbytkové koncentrace benzenu získané z 5 paralelních stanovení po analýze na SHS-GC-FID. Pro lepší přehlednost jsou prezentovány jako účinnost odstranění benzenu v procentech pro každé extrakční činidlo a poměr zvlášť.

Z Tab. 1 je patrné, že poměr extrakčního činidla s modelovou vodou ovlivňuje účinnost extrakce. Nejvyšší účinnosti bylo dle očekávání dosaženo při poměru 1:1. FAME dosahuje velice podobných hodnot účinnosti extrakce jako n-heptan, vykazuje taktéž obdobný trend poklesu účinnosti s měnícím se poměrem. Při poměrech 1:1 až 1:10 je u obou extrakčních činidel dosaženo téměř shodné účinnosti blíží se hodnotě

99 %. S klesajícím množstvím poměru však u FAME účinnost extrakce klesá výrazněji než u n-heptanu, pro poměry 1:50 a 1:100 je dokonce nižší o více než 10 %. Zároveň shoda mezi účinnostmi získanými pro jednotlivá paralelní měření je značně vysoká, stejně tak relativní směrodatná odchylka (RSD) pro získané koncentrace z jednotlivých paralelních měření výrazně nepřevyšuje hodnotu 10 %.

Tabulka 1: Účinnost extrakce benzenu

Extrakční činidla	poměr s vodným roztokem	účinnost extrakce [%]	RSD – koncentrace [%]	RSD – účinnost [%]
n-heptan	1:1	98,90	7,85	0,09
	1:5	97,92	5,71	0,12
	1:10	96,81	5,71	0,19
	1:25	94,70	6,98	0,39
	1:50	91,96	7,18	0,63
	1:100	87,48	8,47	1,21
FAME	1:1	99,24	10,87	0,08
	1:5	97,86	0,36	0,07
	1:10	97,00	10,45	0,32
	1:25	93,18	3,87	0,28
	1:50	80,16	6,29	1,56
	1:100	71,63	4,71	1,87

Závěry a diskuse

Cílem této práce bylo experimentálně ověřit účinnost extrakce benzenu pomocí alternativního extrakčního činidla FAME. Jako referenční extrakční činidlo byl použit n-heptan známý pro svoji vysokou afinitu k benzenu. Z dat je patrné, že při extrakci benzenu pomocí FAME bylo i při poměru 1:100 dosaženo relativně vysoké účinnosti. Tento výsledek je z pohledu možné aplikace FAME jako alternativního a environmentálně šetrného extrakčního činidla pozitivním zjištěním. Dalo by se tedy zvažovat jeho využití při sanacích benzenu po úniku do životního prostředí, případně v kombinaci s dalšími sanačními metodami, například adsorpcí na aktivní uhlí. Při dalším výzkumu by bylo vhodné ověřit kromě poměru extrakčního činidla s modelovou vodou také různé teploty vody při extrakci, různé způsoby míchání, případně zahrnout i další alternativní extrakční činidla.

Literatura

- FRUSCELLA, William, 2002. Benzene. In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Online. No publisher: John Wiley & Sons, Ltd [vid. 2025-11-17]. ISBN 978-0-471-23896-6. Dostupné z: doi:10.1002/0471238961.0205142606182119.a01.pub2.
- Anon., [nedatováno]. IARC Monographs Volume 120: Benzene. Online. [vid. 2025-11-17]. Dostupné z: <https://www.iarc.who.int/news-events/iarc-monographs-volume-120-benzene>.
- NEWELL, Charles J; Steven D ACREE; Randall R ROSS a Scott G HULING, [nedatováno]. Ground Water Issue: Light Nonaqueous Phase Liquids.
- MOHD BADARUZAMAN, Farah Zafirah; Aemi Syazwani ABDUL KEYON; Mohamad Afiq MOHAMED HURI; Mohd Akmal MOKHTER a Wan Mohd Asyraf WAN MAHMOOD, 2025. Green-Oriented Dispersive Liquid-Liquid Extraction Method Prior to Gas Chromatography Analysis of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes in Fruit Drink. Food Analytical Methods. Online. 19(1), 8. ISSN 1936-976X. Dostupné z: doi:10.1007/s12161-025-02913-9.
- MOMEN DOUST, Amir Masoud; S. M. MOUSAVI a A. OROMIEHIE, 2003. Liquid-Liquid Extraction and Gc-Ms Methods to Determine the Migration of Organic Compounds from Polyethylene to Packaged Water. Online. SSRN Scholarly Paper. 1. leden 2003. Rochester, NY: Social Science Research Network. [vid. 2025-11-17]. Dostupné z: <https://papers.ssrn.com/abstract=2978990>.
- DUNG, Nguyen Ngoc, 2020. Fatty Acid Methyl Ester from Waste Edible Oil: Combustion Characteristics. Scholars Journal of Engineering and Technology. Online. 8(7), 117–126. ISSN 23479523, 2321435X. Dostupné z: doi:10.36347/sjet.2020.v08i07.001.

HODNOCENÍ ŽIVOTNÍHO CYKLU DIGESTÁTU A BIOUHLU Z DIGESTÁTU S DŮRAZEM NA JEJICH VLIV NA PŮDNÍ PROCESY

Bc. Eva Drapáková, Ing. Jan Matušík

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

Klíčová slova: biouhel; digestát; LCA analýza; půdní procesy

Úvod

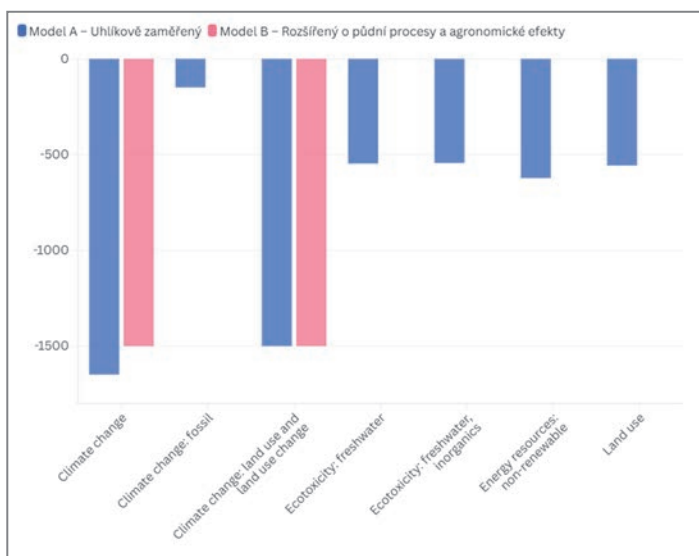
Většina z dostupných zahraničních LCA (Life Cycle Assessment) studií ukazuje, že propojení anaerobní digesce s pyrolýzou může dosahovat příznivějších environmentálních výsledků než samotná digestce [1, 2, 3]. V této práci se proto ověřuje, zda může biouhel z digestátu představovat variantu s nižší environmentální zátěží také v podmínkách České republiky, a to při modelování parametrů co nejvíce odpovídajících reálné provozní praxi a při zahrnutí biologických a agronomických procesů, které bývají v obdobných LCA studiích často opomíjeny [4]. Cílem této studie tak bude posoudit, zda je pyrolýza digestátu i za těchto podmínek environmentálně výhodnější než samotná digestce, a zároveň využít výsledky LCA analýzy jako podklad pro orientační úvahu o celkové udržitelnosti této technologie.

Použité metody

LCA analýza bude zpracována v softwaru OpenLCA s využitím databáze Ecoinvent 3.1 a v souladu s normami ČSN EN ISO 14040 a ČSN EN ISO 14044. Systémové hranice jsou vymezeny procesy, ve kterých se posuzované varianty nakládání s digestátem technologicky liší, zahrnují tedy fázi odvodnění a sušení digestátu a končí jeho aplikací na půdu. Vstupní data budou čerpána z vědeckých publikací, technických zpráv a dostupných údajů o české praxi.

Výsledky

V rámci předběžných výsledků byly porovnány dvě metodiky modelování fáze aplikace biouhlu na půdu (viz Obr. 1). Model A je uhlíkově zaměřený a zahrnuje pouze sekvestraci stabilního uhlíku v půdě [5], což je přístup, který v této fázi používá i převážná část dosavadních LCA studií o biouhlu [4]. Model B tuto fázi rozšiřuje o další půdní procesy a agronomické efekty, tj. snížení emisí N_2O po aplikaci biouhlu [6] omezení vyplavování dusičnanů [7], úsporu minerálního dusíkatého hnojiva [8], substituci uhličitánu vápenatého při úpravě pH [9] a eliminaci procesních emisí CO_2 vznikajících při jeho rozkladu [10]. Pro oba modely byla jako funkční jednotka zvolena jedna tuna biouhlu včetně všech efektů spojených s jeho aplikací v prvním roce.



Obr. 1: Model A vs. model B a porovnání změn v kategoriích dopadu

Závěry a diskuse

Z předběžných výsledků (viz Obr. 1) vyplývá, že zahrnutí půdních procesů a agronomických efektů má v této práci potenciál ovlivnit celkové výsledky. Ve spojení s upřesněním toků odrážejících české podmínky a realistickou provozní praxi by tak mohla tato LCA analýza poskytnout přesnější pohled na to, zda může být pyrolýza digestátu variantou s nižšími environmentálními dopady. Je však nutné zdůraznit, že environmentální výsledky představují pouze jednu část celkového hodnocení udržitelnosti, které závisí také na širších technických, legislativních a ekonomických podmínkách.

V interpretační části bude proto vhodné výsledky LCA doplnit o vybrané ekonomické a sociální faktory, jež mohou celkovou udržitelnost ovlivňovat. Z ekonomického hlediska lze uvést například postupné zavádění evropských rámců pro certifikaci odstranění uhlíku, které mohou v budoucnu zlepšit finanční atraktivitu pyrolýzy. Na druhé straně však technologii limitují vysoké investiční a provozní náklady či nejistá ekonomika jejího dlouhodobého provozu. Z pohledu sociální udržitelnosti může představovat významnou překážku také administrativní zátěž spojená s legislativními požadavky a certifikací.

Zahrnutím těchto doplňujících aspektů tak bude moct práce lépe nastínit, zda má pyrolýza digestátu z hlediska všech tří pilířů udržitelnosti reálný potenciál přejít z pilotních instalací do běžné praxe v České republice, a za jakých podmínek by k tomu mohlo dojít.

Literatura

1. ZHAO, Lei, Yuxuan GUO, Yutong WANG, Ze LI, Xiaoying LI a Wenjun LIU. *Life cycle assessment of anaerobic digestion coupled co-pyrolysis for treatment of food waste*. Bioresource Technology, 2025, 392, 130289. DOI: 10.1016/j.biortech.2024.130289.
2. ZHANG, Chunlei, Qian MA, Wenfeng LI, Yan ZHANG, Pei LI, Yanyan HAN, Dongdong MA a Xiao YUAN. *Anaerobic digestion–pyrolysis integrated system for food waste treatment achieving both environmental and economic benefits*. Energy, 2024, 302, 130691. DOI: 10.1016/j.energy.2024.130691.
3. OKOPI, Mohammed, Yukun HUANG, Mahdi JAFARI, Ashraf Sadat HOSSAIN, Adewale Busayo OYEWO, Na Li, Shima ELIASSI a Adaobi EKWEREKWU. *Environmental sustainability assessment of a new food waste anaerobic digestion and pyrolysis hybridization system*. Waste Management, 2024, 174, 283–296. DOI: 10.1016/j.wasman.2024.04.017.
4. TISSERANT, 2019. *Potentials, limitations, co-benefits, and trade-offs of biochar applications to soils for climate change mitigation and adaptation*. Resources, Conservation & Recycling, 146, 118–129. DOI 10.1016/j.resconrec.2019.03.024.
5. KARLSSON, M. B. et al., 2025. *Dynamic assessment of biochar soil carbon climate change impacts*. Science of the Total Environment, 929, 173648.
6. HÜPPI, R., ABIVEN, S., HAGEDORN, F. et al., 2015. *Short-term effect of biochar and lime on soil greenhouse gas emissions from a temperate acidic soil*. SOIL, 1(1), 707–717. DOI 10.5194/soil-1-707-2015.
7. BORCHARD, N. et al., 2019. *Biochar, soil and nitrogen interactions: A review*. Agriculture, Ecosystems & Environment, 281, 90–104. DOI 10.1016/j.agee.2019.04.006.
8. SÁRMA, B. et al., 2018. *Influence of biochar on nitrogen efficiency and yield of wheat under reduced fertilizer input*. Cambridge University Press.
9. MURTAZA, G. et al., 2024. *Liming potential and characteristics of biochar produced from woody and non-woody biomass at different pyrolysis temperatures*. Scientific Reports, 14, 11469. DOI 10.1038/s41598-024-61974-8.
10. Intergovernmental Panel on Climate Change, 2006. *2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*. Volume 4: Agriculture, Forestry and Other Land Use. Geneva: IPCC.

ŽIVOT PO SMRTI: UDRŽITELNOST V POHŘEBNICTVÍ

Bc. Kateřina Zípková, Ing. Eliška Purkarová, Ph.D.

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

Klíčová slova: udržitelnost; pohřebnictví; Life Cycle Assessment (LCA)

Úvod

Navzdory všem technologickým pokrokům, které formují moderní společnost, zůstává smrt nevyhnutelnou součástí života. S ní je nerozlučně spjat i způsob, jakým společnost s tělesnými pozůstatky nakládá. Pohřební praktiky se v celosvětovém měřítku značně liší, ovlivněny náboženstvím, kulturou, klimatickými podmínkami a osobním přesvědčením. Tyto rozdíly jsou patrné i v evropském kontextu; zatímco v silně katolickém Řecku potká kremace pouze asi 5 % zesnulých, v České republice se jedná o drtivou většinu, přibližně 86 % [1]. Tyto odlišné přístupy otevírají zásadní a v současné době stále naléhavější otázku: jaké environmentální dopady mají jednotlivé pohřební praktiky a jak by měl být tento aspekt udržitelnosti zohledňován v budoucnu. Tradiční metody, jako je kremace a pohřbení do země, představují určité environmentální zátěže, které je nutné kriticky analyzovat. Cílem této práce je vyhodnotit materiálové a energetické vstupy tradičních i populárních alternativních pohřebních procesů, jakou je například aquamace (alkalická hydrolýza), při níž je tělo rozloženo v zásaditém vodném roztoku.

Použité metody

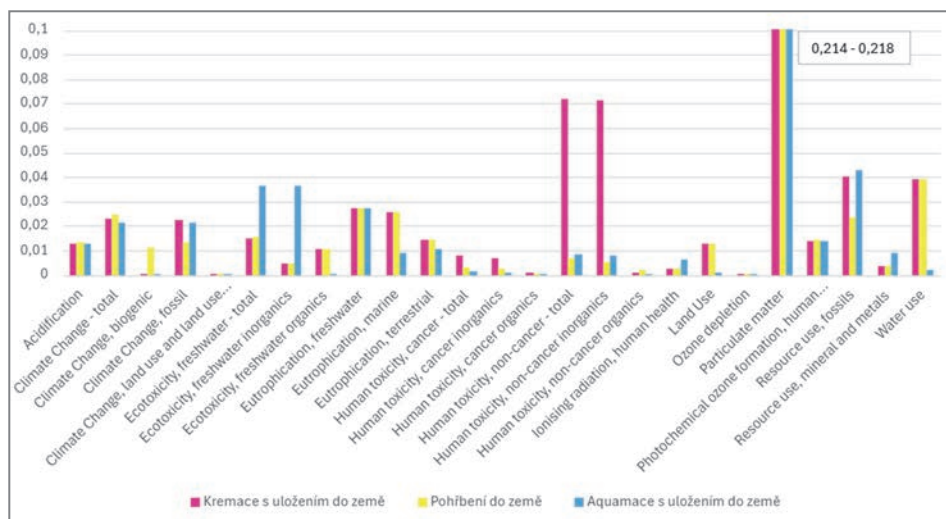
Pro komplexní zhodnocení environmentálních aspektů pohřebních praktik je aplikována metoda posuzování životního cyklu (LCA), která umožňuje kvantifikovat potenciální environmentální dopady produktu či procesu v průběhu celého jeho životního cyklu. Hranice systému byla stanovena od kolébky do hrobu (cradle to grave). Modelování probíhalo v softwaru LCA for Experts společně s databázemi Sphera a ecoinvent v3.11. Na vyhodnocení environmentálních dopadů byla využita metodika EF 3.1.

Modelovány byly systémy tradičního pohřbení do země s balzamací, kremace a aquamace. Pro kremaci a aquamaci byly uvažovány dvě varianty, s pohřbením do země a bez. Pohřbení do země v rakvi nemá alternativní verzi. Náhrobní deska (a výkop hrobu pro rakev) byla alokována mezi dva potenciální zesnulé. Všechna data momentálně pocházejí z literatury a legislativy.

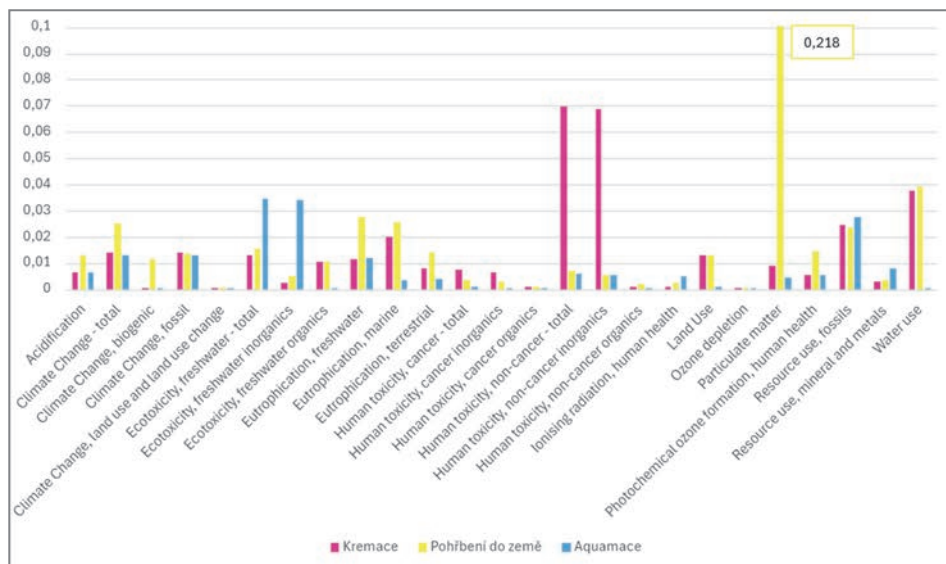
Výsledky

Z LCA analýzy tří pohřebních metod (kremace, pohřbení do země a aquamace) vyplívají rozdíly v environmentálních dopadech napříč sledovanými kategoriemi. Na prvním grafu (Obr. 1) jsou normalizované výsledky při uvažování uložení uren do země. Ve většině kategorií jsou výsledky porovnatelné. V kategorii „Resource use, fossil“ kremace i aquamace dosahují horších výsledků než pohřbení rakve do země. V obou případech je zodpovědný zdroj energie (u kremace zemní plyn, u aquamace elektřina), pro aquamaci ještě společně s hydroxidem draselným. Aquamace má zároveň výrazný vliv na kategorie „Ecotoxicity“, opět kvůli hydroxidu draselnému. Kremace je pak silně zatížena emisemi rtuti, které se propisují do všech kategorií „Human toxicity“. Pohřbení rakve do země má výrazný dopad na „Climate Change, biogenic“, který je způsobený uložením dřeva do země.

Pokud odstraníme environmentální dopady uložení do hrobu pro kremaci a aquamaci, kdy tedy uvažujeme, že pozůstatky budou rozprášeny nebo uloženy v urně mimo hrob, výsledky se výrazně liší. Z grafu na Obr. 2 je patrné, že ve všech kategoriích, které v původním scénáři byly porovnatelné, v tomto případě kremace i aquamace vychází výrazně lépe. Důvodem je environmentální náročnost kamene používaného na náhrobní desku. Největší pokles lze pozorovat v kategorii „Particulate matter“, kde ale kremace pořád vykazuje vyšší dopady ze spalování než aquamace.



Obr. 1: Porovnání všech kategorií dopadu pohřbení do země, kremace a aquamace (obě možnosti s uložením do země)



Obr. 2: Porovnání všech kategorií dopadu pohřbení do země, kremace a aquamace (obě možnosti bez uložení do země)

Závěry a diskuse

Cílem provedené analýzy životního cyklu (LCA) bylo kvantifikovat environmentální dopady tří hlavních pohřebních metod a identifikovat klíčové body zátěže. V případě uložení těl do hrobu jsou všechny metody ve většině environmentálních kategorií srovnatelné. Pokud však není tělo uloženo do hrobu, kremace a aquamace vycházejí lépe ve většině kategorií dopadu než pohřbení do země s tím, že kremace je primárně zatížena velkou spotřebou zemního plynu a emisemi rtuti, zatímco aquamace spotřebou elektrické energie a použitím hydroxidu draselného (KOH).

V budoucnu bude výzkum rozšířen o posouzení dopadů post-pohřebních praktik, jako je nakládání s popelem z urny (např. roztroušení na louce) a obstarávání místa posledního odpočinku (např. vliv svíček a doplňků). Dále bude práce rozšířena o další alternativní metody (terrakamace, zelené pohřby, případně další dle dostupnosti dat).

Literatura

1. INTERNATIONAL STATISTICS 2024. The Cremation Society. <https://www.cremation.org.uk/International-cremation-statistics-2024> (accessed Nov 08, 2025).

POSOUZENÍ ENVIRONMENTÁLNÍCH DOPADŮ SLÉVÁRENSKÝCH PROCESŮ METODIKOU PARABAT

Mgr. Matěj Novotný, prof. Ing. Vladimír Kočí, Ph.D.

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

Klíčová slova: ParaBAT; slévárenství; BAT/BREF; openLCA; environmentální dopady; formovací směsi

Úvod

Slévárenství představuje jeden z energeticky a materiálově nejnáročnějších průmyslových sektorů v České republice i v Evropě. Výroba odlitků je spojena s výraznou spotřebou kovonosných surovin, formovacích písků, pojiv a energií, přičemž vznikají emise do ovzduší (NO_x, SO₂, VOC, TZL), odpadní písky a významné množství odpadu. Sektor je dlouhodobě předmětem regulace prostřednictvím referenčních dokumentů o nejlepších dostupných technikách (BAT/BREF), které stanovují požadavky na technologie a provozní limity. Tyto dokumenty však hodnotí technologie převážně z pohledu přímých emisí, zatímco širší environmentální dopady životního cyklu (např. nepřímé emise z výroby materiálů nebo dodané elektřiny) zůstávají v BAT často opomenuty.

V rámci projektu ParaBAT vzniká metodika, která umožňuje hodnotit průmyslové technologie nad rámec BAT přístupem založeným na hodnocení celého životního cyklu technologií. Cílem této studie je představit inventarizační model slévárny litiny vytvořený v programu openLCA, který bude sloužit jako podklad pro porovnání tří scénářů výroby odlitků: reálný stav – BAT – ParaBAT.

Příspěvek popisuje postup tvorby modelu, strukturu procesního členění a datové zdroje, především dokument SF-BREF, technické normy, oborovou literaturu a zkušenosti z provozu. V rámci příspěvku bude představena teoretická část a první výsledky získané namodelováním slévárny dle hodnot a limitů BAT.

Použité metody

Metodickým východiskem byla analýza životního cyklu (LCA) podle norem ČSN EN ISO 14040 [1] a metodiky Product/Environmental Footprint (PEF/EF 3.0). Hodnocení bude probíhat v rámci nástroje ParaBAT, který integruje LCA přístup s posouzením přímých, nepřímých a tzv. odvrácených emisí (např. díky recyklaci materiálů).

Pro vytvoření inventarizačního modelu (LCI) byl použit software openLCA a databáze Ecoinvent 3.11. Systémová hranice zahrnuje všechny hlavní materiálové a energetické toky spojené s výrobou slévárenského odlitku, za funkční jednotku je v celém modelu uvažována 1 tuna hotových odlitků.

Model slévárny byl rozdělen do 10 procesních modulů, které odpovídají struktuře BAT a typickému průběhu výroby (viz Obr. 1). Toto členění umožňuje podrobné sledování hmotnostních a energetických toků mezi procesy a následnou analýzu přímých i nepřímých dopadů.

P1 – příprava kovonosných surovin

P2 – příprava formovacích směsí

P3 – příprava jader

P4 – tavení a úprava taveniny

P5 – formování forem a lití

P6 – chlazení, vyražení a regenerace písku

P7 – opracování odlitků

P8 – tepelné a povrchové úpravy (volitelné)

P9 – energetika, vzduchotechnika, čištění plynů

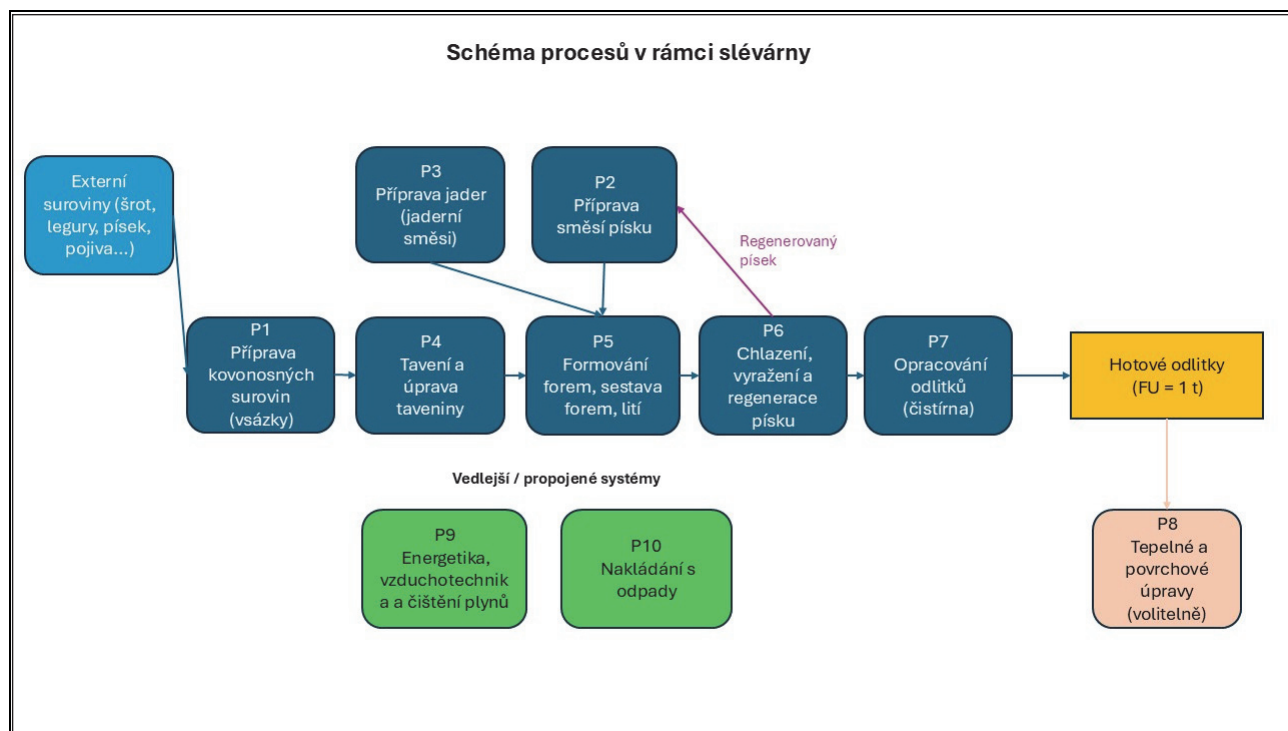
P10 – nakládání s odpady

Každý proces obsahuje definované vstupy (materiály, pomocné látky, energie), výstupy (produkty a polotovary) a emise podle dostupných BAT hodnot a literatury. Pro scénář BAT se vychází z technických parametrů uvedených v SF-BREF, zejména z hodnot spotřeby formovacích materiálů, efektivity regenerace písku, limitů VOC, parametrů tavení a spotřeby elektrické energie.

Výsledky

V této fázi projektu byly zpracovány kompletní inventarizační moduly pro slévárnu dle BAT.

Procesní schéma modelované slévárny je uvedeno na Obr. 1. Principem modelu je to, že jednotlivé procesy na sebe navazují materiálovými toky. Pro každý tok je vybrán odpovídající proces z databáze Ecoinvent.



Obr. 1: Schéma procesů v rámci slévárny

Závěry a diskuse

Příspěvek představuje metodiku a procesní rámec pro komplexní model slévárny litiny, který bude následně použit pro výpočet dopadů metodikou ParaBAT. Struktura LCI zahrnuje deset modulů pokrývajících celý životní cyklus výroby odlitku včetně energetiky a nakládání s odpady.

Po dokončení všech tří scénářů bude možné jejich porovnání (reálný stav, BAT, ParaBAT) a vyhodnotit celkové environmentální dopady, včetně přímých i nepřímých emisí a přínosů recyklace. Výsledky budou následně využity pro tvorbu sektorové databáze ParaBAT a metodických postupů pro posuzování technologií v průmyslu a ve státní správě s ohledem na dopady celého provozu.

Literatura

1. ČSN EN ISO 14040 Environmentální management – Posuzování životního cyklu, 2006.
2. Závěry o BAT pro kovářny a slévárny, dostupné zde: https://mpo.gov.cz/assets/cz/prumysl/ippc-integrovana-prevence-a-omezovani-znecisteni/aktuality/2024/12/OJ_L_202402974_CS_TXT.pdf. [citováno 2025-17-11].
3. European Commission: Best Available Techniques Reference Document for Iron and Steel Foundries (SF-BREF), JRC, 2005.

ANALÝZA ŽIVOTNÉHO CYKLU LAKOVACIEHO HANGÁRU A IDENTIFIKÁCIA HLAVNÝCH ZDROJOV ENVIRONMENTÁLNEJ ZÁŤAŽE

Bc. Soňa Poliak, Ing. Eliška Purkarová, Ph.D.

Ústav udržiteľnosti a produktové ekologie; e-mail: Sona.Poliak@vscht.cz

Kľúčové slová: LCA; lakovací hangár; VOC; environmentálny dopad

Úvod

Letecký priemysel patrí medzi významné zdroje emisií uhlíka. Odhady hovoria o približne 2 % globálnych emisií skleníkových plynov, no predpokladá sa nárast až na 22 % do roku 2050, ak sa neprijmú žiadne opatrenia. Jednou z energeticky a environmentálne najnáročnejších činností v leteckej údržbe je lakovanie lietadiel. Tento proces je spojený nielen s vysokou spotrebou energie, ale aj s uvoľňovaním prchavých organických zlúčenín (VOC), ktoré majú nepriaznivý vplyv na ľudské zdravie aj životné prostredie [1].

Cieľom tejto práce je prostredníctvom analýzy životného cyklu (LCA) identifikovať hlavné zdroje environmentálnej záťaže v lakovacom hangári na Letisku Václava Havla v Prahe a vyhodnotiť ich príspevok k celkovej environmentálnej náročnosti systému. Výsledky štúdie budú použité aj ako podklad pre návrh opatrení, ktoré by mohli prispieť k zníženiu environmentálnej stopy hangáru.

Použité metódy

Na hodnotenie environmentálnych dopadov bola použitá metóda analýzy životného cyklu (LCA), implementovaná v softvéri openLCA na základe metodiky Environmental Footprint 3.1. Hranice systému boli stanovené ako „cradle to gate“, pričom zahrnuli spotrebu energií, procesnej vody, náterových hmôt a pomocných materiálov. Na výstupe boli hodnotené emisie VOC, odpadná voda a ďalšie odpady, ktoré vznikli v procese lakovania – kaly, plast, papier, zmesný komunálny odpad a iné typy nebezpečných odpadov.

Výsledky

Na základe analýzy podielov jednotlivých procesov na celkových environmentálnych dopadoch možno pozorovať, že najvýznamnejšie dopady sú spojené s aplikáciou náterových hmôt (primer, basecoat, clearcoat), spotrebou elektrickej energie – aj napriek tomu, že približne 74 % pochádza z obnoviteľných zdrojov a so spotrebou tepla, ktoré vzniká spaľovaním ľahkého topného oleja (LTO).



Obr. 1: Porovnanie jednotlivých skupín vstupov a výstupov procesu pre všetky kategórie dopadu EF 3.1

Po externej normalizácii výsledkov sa ukázalo, že dve najviac zaťažené kategórie dopadu sú – Tvorba fotochemických oxidantov: vplyv na ľudské zdravie a Energetické zdroje: neobnoviteľné. V nasledujúcich dvoch tabuľkách možno vidieť, ktoré procesy a toky najviac prispievajú k záťaži.

Tabuľka 1: Príspevky ku kategórii dopadu *Tvorba fotochemických oxidantov: vplyv na ľudské zdravie*

Proces	Podiel na dopade [%]	Poznámka
Emisie VOC	~90	Priame emisie z aplikácie náterových hmôt
Produkcia tepla z LTO	6,0	Emisie VOC a NO _x z tepelného zdroja
Elektrina z CZ mixu	1,4	Nepriame emisie z výroby elektriny

Tabuľka 2: Príspevky ku kategórii dopadu *Energetické zdroje: neobnoviteľné*

Proces	Podiel na dopade [%]	Poznámka
Produkcia tepla z LTO	55,5	Spotreba neobnoviteľnej energie
Elektrina z CZ mixu	23,7	Výroba elektriny z neobnoviteľných zdrojov
Sťahovač farby (stripper)	7,0	Fosílna zdroje v surovinách

Závery a diskusia

Na základe výsledkov z analýzy životného cyklu možno konštatovať, že najväčšiu environmentálnu záťaž lakovacieho hangáru spôsobujú procesy spojené s aplikáciou náterových hmôt a produkciou tepla z ľahkého topného oleja (LTO). Tieto činnosti sú zdrojom emisií prchavých organických zlúčenín (VOC) a oxidov dusíka (NO_x), ktoré prispievajú k tvorbe fotochemických oxidantov. Pri reakcii VOC a NO_x pod pôsobením slnečného žiarenia vzniká prízemný ozón a smog, ktoré majú negatívny vplyv na kvalitu ovzdušia, ľudské zdravie aj vegetáciu [2].

Aj keď LTO patrí medzi palivá s nízkym obsahom síry a jeho emisný faktor je nižší ako napríklad pri uhlí, stále ide o fosílny zdroj energie a v kombinácii s vysokou energetickou náročnosťou lakovacieho procesu predstavuje jeden z hlavných environmentálnych hotspotov systému [3].

Z hľadiska zníženia environmentálneho dopadu má najväčší potenciál náhrada ľahkého topného oleja ekologickejším zdrojom, napríklad tepelným čerpadlom, fotovoltaiickými, solárnymi popríklad hybridnými PVT panelmi na výrobu elektriny a tepla z obnoviteľných zdrojov. Ďalším krokom k zníženiu dopadov by bolo používanie náterových hmôt s nižším obsahom VOC, avšak ich výber podlieha požiadavkám zákazníka, a preto prevádzkovateľ hangáru nemá možnosť tento aspekt priamo ovplyvniť.

V ďalšej etape práce bude pozornosť zameraná na posúdenie možností znižovania energetickej náročnosti hangáru, najmä na optimalizáciu využitia obnoviteľných zdrojov energie, výber vhodného typu panelov a určenie potrebnej inštalovanej kapacity na dosiahnutie merateľného zníženia environmentálnej záťaže.

Literatúra

- VON ROSING, M.; FOLDAGER U. *Chapter 10 - Use case of carbon footprint reduction—Use case from European aviation industry*, in *The Sustainability Handbook, Volume 1*, M. von Rosing, Editor. 2025, Elsevier. p. 115-150.
- RIVERA, J.L.; REYES-CARRILLO T, *A life cycle assessment framework for the evaluation of automobile paint shops*. Journal of Cleaner Production, 2016. 115: p. 75-87.
- Ministerstvo životního prostředí, *Národní inventarizační zpráva- Národní hodnoty EF, výhřevností a oxidačních faktorů*. 2025.

VYUŽITÍ METODY LCA PŘI STANOVENÍ ENVIRONMENTÁLNÍCH INDIKÁTORŮ V RÁMCI PODÁVÁNÍ ZPRÁV O UDRŽITELNOSTI

Bc. Klára Mádrová, Ing. et Ing. Taťána Trecáková, Ph.D.

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

Klíčová slova: udržitelnost; environmentální reporting; ESG; LCA; standardy ESRS

Úvod

Koncept udržitelnosti nabývá ve světě podnikání čím dál tím většího významu. Zásadní změnu v oblasti podnikového nefinančního vykazování přinesla směrnice Evropské unie Corporate Sustainability Reporting Directive (CSRD), která vybraným podnikům ukládá povinnost zveřejňovat zprávy o udržitelnosti v souladu se standardy European Sustainability Reporting Standards (ESRS). Tyto standardy vyžadují nejen zveřejňování kvantitativních ukazatelů, ale také stanovení cílů, plánů a popis rizik i příležitostí v jednotlivých oblastech. K sestavování zpráv o udržitelnosti může sloužit jako klíčový nástroj metoda Life Cycle Assessment (LCA).

Použité metody

Pro vytvoření prakticky využitelného postupu propojení environmentálního hodnocení organizace s požadavky evropských standardů udržitelnosti je nutné provést detailní analýzu jednotlivých požadavků. Součástí práce je zpracování LCA studie fiktivního podniku působícího v oblasti výroby plastových a kovových dílů pro automobilový průmysl. Pro modelování a výpočet je používán software OpenLCA 2.5 spolu s databází ecoinvent 3.11 Cutoff. Pro vyjádření potenciálních environmentálních dopadů je v rámci této práce použita metodika Environmental Footprint 3.1 (EF 3.1).

Výsledky

Výsledkem práce bude prakticky využitelný postup, který propojuje výsledky environmentálního hodnocení organizace metodou LCA s požadavky environmentálních standardů ESRS [3]. Tab. 1 shrnuje vazby mezi jednotlivými environmentálními standardy a relevantními kategoriemi environmentálních dopadů podle metodiky EF 3.1, které mohou sloužit jako zdroj kvantitativních (kvant.) i kvalitativních (kval.) údajů [1].

Tabulka 1: Vazby environmentálních standardů ESRS na kategorie dopadu EF 3.1

ESRS standart	Kategorie dopadu EF 3.1
ESRS E1 – Climate change	Změna klimatu (Climate Change)
ESRS E2 – Pollution	Tvorba fotochemického ozonu – dopady na lidské zdraví (Photochemical ozone formation, human health); Emise pevných částic (Particulate matter); Acidifikace (Acidification); Eutrofizace – sladké vody (Eutrophication, freshwater)
ESRS E3 – Water and Marine Resources	Spotřeba vody (Water use); Eutrofizace – mořské vody (Eutrophication, marine); Ekotoxikita (Ecotoxicity, freshwater—total)
ESRS E4 – Biodiversity and Ecosystems	Využívání půdy (Land Use)
ESRS E5 – Resource Use and Circular Economy	Spotřeba fosilních surovin (Resource use, fossils); Spotřeba minerálních surovin (Resource use, mineral and metals)

Tab. 2 detailněji analyzuje požadavky standardu ESRS E1, jenž představuje klíčový prvek environmentálního reportingu. Tab. 2 byla upravena s využitím literárního zdroje [1]. Stejným způsobem bude v celé práci postupováno u zbylých environmentálních standardů.

Závěry a diskuse

Dosavadní výsledky práce ukazují, že posuzování životního cyklu metodou LCA na úrovni organizace může poskytnout hodnotný zdroj kvantitativních i kvalitativních informací využitelných pro sestavování ročních zpráv podniků o udržitelnosti. Sestavení zpráv dle standardů ESRS vyžaduje detailní porozumění všem procesům a tokům v organizaci. LCA tyto procesy a toky analyticky zachycuje, kvantifikuje a strukturuje, čímž poskytuje podklad pro jejich využití v reportingu. Toto tvrzení se potvrzuje i dle rešerše dostupné

odborné literatury (např. [2] a [4]), která rovněž poukazuje na potenciál metody LCA v kontextu nefinančního reportingu. Analýza dostupných zdrojů současně ukazuje, že praktických příkladů propojení metody LCA s požadavky ESRS je zatím velmi omezené množství a chybí také metodické pokyny, jak výsledky LCA do reportů podle ESRS začleňovat. Vytvořený metodický postup by tak mohl organizacím usnadnit přípravu environmentální části reportingu udržitelnosti.

Tabulka 2: Mapování požadavků ESRS E1 na kvantitativní a kvalitativní výstupy LCA

Požadavek ESRS E1	Stručné shrnutí požadavku	Výstupy metody LCA využitelné pro požadavek	Informace nepokryté metodou LCA
E1-1	Plán dekarbonizace obsahující popis: cílů snížení emisí, dekarbonizačních opatření, finančního plánu, závislosti, pokroku v implementaci	Výchozí uhlíková stopa organizace (kvant.), podklad pro nastavení cílů (kval.)	Finanční informace, role governance
E1-2	Identifikace a popis dopadů, rizik a příležitostí souvisejících s klimatem	Identifikace procesů spojených s největšími dopady (kvant., kval.)	Určení finanční materiality a pravděpodobnosti
E1-3	Výsledky analýzy odolnosti strategie vůči klimatickým rizikům, hlavní nejistoty a schopnost adaptace	E1-2 + Efekt potenciálního opatření (kvant.)	Strategická odolnost, řízení rizik, úprava obchodního modelu
E1-4	Politiky podniku týkající se mitigace a adaptace (odkaz na ESRS 2)	Podklad pro určení dopadové materiality	Obecně obsah politik
E1-5	Opatření a zdroje v oblasti mitigace a adaptace; dosažené a očekávané snížení GHG emisí	Efekt potenciálního opatření, očekávané snížení emisí (kvant.), srovnání variant (kval.)	Informace o kapitálových a provozních nákladech v časových horizontech
E1-6	Absolutní cíle pro snižování GHG emisí	Výpočet výchozí úrovně (kvant.), podklad pro cíle	Stanovení cílových hodnot
E1-7	Spotřeba energie a její původ	Spotřeba energie jednotlivých procesů vycházející z inventarizace	
E1-8	Celkové emise GHG	Emise GHG (kvant.)	Rozdělení do Scopes
E1-9	Popis projektů na odstraňování emisí, odstraněné množství	Částečný podklad pro posouzení dopadů vlastních mitigací (kvant., kval.)	Popis projektů, rizika, financování externích projektů,
E1-10	Interní cena uhlíku	Jednotkové emisní faktory jako podklad pro výpočet ceny (kval.)	Stanovení výše ceny, všeobecná pravidla
E1-11	Očekávané finanční dopady významných fyzických a přechodových rizik	Podklad pro identifikaci procesů citlivých na změnu regulací a cen (kval.)	Finanční kvantifikace, metodika výpočtu

Literatura

1. DE SALLES, Ana Claudia Nioac; BRANTSCH, Peter. How Life Cycle Assessment Supports Sustainability Reporting: Example from Clean Aviation. *Engineering Proceedings*, r. 2025, roč. 90, č. 1, s. 56. EISSN 2673-4591. <https://www.mdpi.com/2673-4591/90/1/56> [cit. 2025-11-18].
2. D'EUSANIO, Manuela; PETTI, Luigia a Matthias FINKBEINER. Beyond product: organizational LCA methodologies for sustainability governance. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, r. 2025. ISSN 0948-3349. <https://doi.org/10.1007/s11367-025-02520-0>.
3. EFRAG. *Amended ESRS Exposure Draft July 2025 – ESRS E1 Climate Change* [online]. r. 2025. Dostupné z: <https://www.efrag.org/en/media/29434> [cit. 2025-11-18].
4. ISIK, Birkan; ZILKA, Miroslav. Life Cycle Assessment Integration to Improve ESG Reporting A Path to Sustainable Decision-Making and Stakeholder Confidence [online]. In: *Knowledge on Economics and Management, Conference Proceedings (KNOWCON 2023)*. Olomouc, r. 2023, DOI:10.5507/ff.23.24463902 [cit. 2025-11-18].

IDENTIFIKACE A KVANTIFIKACE EMISÍ METANU Z ČISTÍRNY ODPADNÍCH VOD

Ing. Martin Převrátíl, Ing. Bc. Martin Srb, Ph.D.

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

Klíčová slova: emise skleníkových plynů; čistírna odpadních vod; identifikace emisí methanu; kvantifikace emisí methanu; uhlíková stopa společnosti

Úvod

Emise skleníkových plynů z čistíren odpadních vod (ČOV) představují přibližně 3 % celkových světových emisí těchto látek [1]. Jedná se zejména o procesní emise N_2O , CH_4 a CO_2 . Zatímco N_2O a CO_2 vznikají výhradně za aerobních podmínek, CH_4 se tvoří v anaerobním prostředí. Toho může být dosaženo cíleně, např. během anaerobní stabilizace kalu, nebo se mohou na ČOV vyskytovat anaerobní zóny v aerobních nádržích, které vznikají vinou hydraulické charakteristiky či nedostatečného míchání [2]. Bylo zjištěno, že 1,13 % z ChSK na přítoku je během čistících procesů konvertováno na CH_4 , tj. z 1 kg ChSK vzniká 11,3 g CH_4 . Tato hodnota v sobě zahrnuje jak technologickou linku ČOV (usazovací a aktivační nádrž), tak kalové hospodářství (zahuštění, stabilizace, odvodnění, skladování digestátu, kogenerace). Přibližně 75 % veškerých emisí metanu z ČOV je spojeno s anaerobní digestí kalu a příbuznými procesy [3]. Též byly určeny standardní hodnoty úniků bioplynu v rámci plynového hospodářství na ČOV. Procesní emise představují 5 % z produkovaného bioplynu, spalování bioplynu v kogeneračních jednotkách se přičítá o únik 1,7 % metanu v odplynů a jeho úprava na biometan o další 3 % uniklého methanu. Management digestátu pak reprezentuje ještě 2,5 % methanu, co během nakládání s tímto materiálem uniká pryč [4]. Cílem této práce bylo identifikovat a kvantifikovat emise methanu z čistírny odpadních vod a diskutovat získané výsledky s hodnotami z literatury, dále rovněž nastínit následující postup práce a navazující cíle.

Použité metody

K identifikaci methanu byl použit laserový detektor LaserMethane Smart (společnost Chromservis s.r.o.), který je schopen detekovat úniky methanu, a to až do vzdálenosti 30 metrů. Přístroj funguje na principu vysílání laserového paprsku s absorpční vlnovou délkou methanu (1653 nm, infračervená oblast). Laser je namířen na vzdálený povrch a odražené záření je analyzováno. Přístroj měří rozdíl mezi vyslaným a přijatým signálem a na základě toho vypočítá koncentraci methanu po celé délce měřicí dráhy v ppm·m. Kvantifikace methanu se lišila dle povahy zdroje v závislosti na primárním procesu. Zdroje byly rozděleny do tří skupin – zdroje se známým průtokem vzdušiny, zdroje s měřitelnou rychlostí vzdušiny a zdroje s neměřitelnou rychlostí vzdušiny. Jednotlivé skupiny zdrojů emisí methanu jsou představeny v Tab. 1.

Tabulka 1: Rozdělení a charakteristika zdrojů emisí methanu dle povahy zdroje

Typ zdroje	Známy průtok vzdušiny	Měřitelná rychlost vzdušiny	Neměřitelná rychlost vzdušiny
Primární proces	Průtok	Rychlost	Difúze
Předpoklad	Dokonalé mísení	Zanedbatelná difúze	Ustálená difúze
Výpočet	Přes průtok	Přes rychlost	Přes difúzní koeficient
Zařízení	Biofiltry (různé typy) Jednotky dezodorizace	Prostory a otvory Armatury a úniky	Nádrže s vodou Kontejnery s materiály

Metodika měření se odvíjela podle typu zdroje. V případě známého průtoku vzdušiny tudíž bylo měřeno nad vyústěním vzdušiny pod libovolným úhlem při znalosti délky paprsku. Za předpokladu měřitelné rychlosti vzdušiny vrtulkovým anemometrem bylo měřeno kolmo na směr vzdušiny nad zdrojem emisí při znalosti délky paprsku. Za situace, u které nešlo vrtulkovým anemometrem zjistit rychlost vzdušiny ($<0,5$ m/s), bylo měřeno dvakrát nad zdrojem pod libovolným a odlišným úhlem měření při znalosti délky paprsku. Koncentrace odpovídaly hodnotám v polovině výšek měření, což ukazuje koncentrační gradient během ustálené difúze, při které se koncentrace mění podle výšky lineárně. Difúzní koeficient byl vypočten dle empirického vztahu Fuller-Schuttler-Giddings při dané teplotě a tlaku pro difúzi methanu ve vzduchu. Hodnota difúzního koeficientu v řádu 10^{-5} m²/s poskytuje dostatečnou shodu s literaturou.

Výsledky

Na základě emisního faktoru 11,3 g CH₄ / 1 kg ChSK [3] vzniklo za rok na testované ČOV 962 t methanu, což při použití stoletého potenciálu globálního oteplování methanu 27 představuje za rok 25 983 t CO_{2e}. Přibližně 75 % z těchto emisí by mělo být z kalového a plynového hospodářství, tj. okolo 19 487 t CO_{2e}.

Oproti tomu v závislosti na procentuálních standardních únicích bioplynu [4] pravděpodobně uniklo pryč 859 280 m³ bioplynu v rámci procesních emisí, dalších 291 338 m³ v rámci spalování na kogeneračních jednotkách a pak 46 491 m³ při úpravě na biometan. Opomenout nelze ani 429 754 m³, které ročně uniklo při manipulaci s digestátem. Tyto emise sumárně představují 18 503 t CO_{2e} (cca 9 773 t CO_{2e} procesní emise, 3 313 t CO_{2e} spalování bioplynu, 529 t CO_{2e} úprava na biometan a 4 888 t CO_{2e} manipulace s digestátem), ze kterých methan v bioplynu utváří 17 383 t CO_{2e} (téměř 94 %). Rovněž oproti výpočtu přes emisní faktor s procentuální částí pro kalové a plynové hospodářství emise obsahují navíc úpravu na biometan, která však tvoří jen necelé 3 % z celkových emisí methanu. Výpočet přes standardní úniky methanu tedy nevykazuje tak vysoké emise jako v případě emisního faktoru, ale nezahrnuje celou ČOV. Vlastní měření emisí je zatím stále v počáteční fázi a proběhla hlavně prvotní identifikace emisí methanu, během které byly identifikovány zejména významné zdroje emisí. Přehled zdrojů je zobrazen v Tab. 2.

Tabulka 2: Rozdělení zdrojů emisí methanu dle významnosti při počáteční identifikaci

Typ zdroje	Známy průtok vzdušiny	Měřitelná rychlost vzdušiny	Neměřitelná rychlost vzdušiny
Nevýznamný	Biofiltry (aktivace)	Plynové hospodářství	Aktivační nádrže
Potenciální	Biofiltry (usazování)	Kalové hospodářství	Usazovací nádrže
Významný	Biofiltry (digestát) Jednotky dezodorizace	Průduch z mokré jímky Průduch z dezodorizace	Kontejnery (digestát) Čerpací stanice

Kvantifikace emisí methanu z vlastního měření prozatím nebude představena, jelikož ještě stále probíhá optimalizace metodiky. Bude pořízen anemometr s vyšší citlivostí, díky čemuž bude možné lépe rozřadit zdroje dle primárního procesu. Také budou provedena další měření, která budou vypovídat o distribuci emisí v závislosti na denní době a rovněž ročním období, které silně ovlivňuje teplotu vody a i vzduchu. Velmi zajímavé je zjištění, že emise z plynového hospodářství se prozatím nevyskytovaly ve významném množství, v případě kalového hospodářství jen při nakládání s digestátem – tato zjištění budou ověřena.

Závěry a diskuse

Emise skleníkových plynů z čistíren odpadních vod nejsou zanedbatelným tokem, je nutné je mitigovat. Z toho důvodu je nezbytná identifikace zdrojů a kvantifikace emisí před návrhem příslušných opatření. Dané emise spadají v uhlíkové stopě společnosti pod Scope 1, jedná se o přímé emise z procesů čištění.

U městských čistíren je sice nejvýznamnějším skleníkovým plynem N₂O, ale u anaerobní stabilizace kalu jsou registrovány také značné emise methanu. Na základě výpočtů podle literatury mohou být tyto emise kvantifikovány v závislosti na ChSK na přítoku, nebo u plynového hospodářství dle procentuálních úniků bioplynu. Realita na dané čistírně však může být velmi odlišná, proto je důležité měřit přímo emise CH₄.

Zdroje methanu v areálu čistírny byly rozděleny dle jejich povahy a primárního procesu, což předurčuje metodiku měření a způsob kvantifikace. Velký vliv na výsledky může mít denní doba a teplota prostředí. Pro přesnou kvantifikaci bude nutné zakomponovat tyto faktory do plánu měření a provést další měření. Metodika je stále v procesu optimalizace. Dle zjištění budou navržena technologická doporučení, např. větší důraz na těsnost materiálů a armatur, nebo čištění odplynů, což pak povede ke snížení emisí CH₄. Měření emisí methanu má také velký význam z hlediska provozu, jelikož je možné identifikovat poruchy a též předejít potenciálnímu nebezpečí pro pracovní personál. Měření bude zasazeno do pravidelné praxe.

Literatura

1. SUN, Y., et al. Carbon footprint analysis of wastewater treatment processes coupled with sludge in situ reduction. *Water Research X*, 2024, 24: 100243.
2. HE, X., et al. Quantifying greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants: A critical review. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2025, 100606.
3. DAELMAN, M. RJ, et al. Methane emission during municipal wastewater treatment. *Water research*, 2012, 46.11: 3657-3670.
4. BUFFI, M., et al. Methane emissions in the biogas and biomethane supply chains in the EU. 2024.

ALTERNATÍVNE CHARAKTERIZAČNÉ FAKTORY PRE ADP NA ZÁKLADE GEOPOLITICKÝCH HRANÍC

Bc. Jakub Popovič, Ing. Aleš Paulu, Ph.D.

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

Kľúčové slová: charakterizačné faktory; úbytok nerastných surovín; rezervy; geopolitické hranice; LCA

Úvod

Získ a využitie nerastných surovín sú silno previazané ako s globálnou ekonomikou (socioekonomický vplyv), tak so životným prostredím (environmentálny vplyv). Preto predstavuje úbytok abiotických zdrojov, definovaný ako zníženie dostupnosti potenciálnych funkcií zdrojov pre ľudstvo, fundamentálny problém pre hodnotenie udržateľnosti. Vďaka systematickému prístupu hodnotenia životného cyklu (LCA) zahŕňajúceho environmentálne pohľady je možné poskytnúť hodnotný pohľad na kvantifikáciu tohto vplyvu [1, 2].

Hodnotenie úbytku abiotických zdrojov v rámci LCA (Life Cycle Assessment) je kľúčové pre posúdenie environmentálnych dopadov. Súčasná základná metodika pre stanovenie charakterizačných faktorov ADP (Abiotic Depletion Potential) je odvodená z konečných zásob a miery ťažby. Tento prístup je založený na predpoklade celosvetového modelu, v ktorom je obchod so zdrojmi neobmedzený [3].

V súčasnej dobe však dochádza k obnoveniu protekcionizmu a medzinárodným konfliktom (napríklad izraelsko-palestínsky konflikt, rusko-ukrajinská vojna a obchodné spory medzi Čínou a USA), ktoré intenzívne menia globálne obchodné vzorce a preskupujú globálne hodnotové reťazce (GVCs) [4]. Geopolitika už nie je len otázkou klasického teritoriálneho konfliktu, ale stáva sa netradičným faktorom obchodných nákladov [5]. Geopolitické vzťahy, ako je politická zhoda alebo nezhoda významne ovplyvňujú obchodné toky a ekonomické výsledky. Tieto dynamiky ukazujú, že geopolitické šoky môžu nanovo definovať prístup k zdrojom a zabezpečenie dodávok, čím spochybňujú predpoklad globálneho trhu pre všetky abiotické zdroje v LCA [4].

Práca sa zaoberá výpočtom alternatívnych charakterizačných faktorov ADP, ktoré sú založené na geopolitických hraniciach, a kvantifikuje tak vplyv politickej fragmentácie na hodnotenie úbytku zdrojov. Cieľom je prispieť k štrukturálnej analýze GVCs a poskytnúť nástroj, ktorý reflektuje geopolitické a geostrategické riziká.

Použité metódy

Výpočet charakterizačných faktorov vychádza z definície podľa Van Oersa (2002). Model ADP je založený na funkcii, ktorá kombinuje prírodné zásoby zdroja (R) s jeho ročnou mierou ťažby (P). V LCA sa výsledky inventarizácie životného cyklu, tj. ťažba prvkov (v kg), násobia charakterizačným faktorom ADP. Výsledné jednotky ukazovateľa dopadu sú vyjadrené v ekvivalentoch antimónu (kg Sb ekv.), ktoré agregujú rôzne extrahované zdroje do jedného skóre úbytku abiotických zdrojov [3].

Dáta o celosvetovej ťažobnej produkcii minerálov a rezervách pre referenčný rok 2024 boli čerpané zo správy U.S. Geological Survey (USGS) Mineral Commodity Summaries 2025. Tento zdroj bol zvolený, pretože predstavuje najaktuálnejší komplexný prehľad, ktorý poskytuje aktuálne odhady údajov o ťažbe a zásobách neenergetických minerálnych komodít za predchádzajúci rok [6].

Práca bude uvažovať niekoľko scenárov, ktoré budú pozostávať z predpokladu uzavretia trhu exportu surovín na základe geopolitických hraníc. Tým dôjde k zmene množstva ťažby surovín, čím sa zmení hodnota charakterizačného faktoru suroviny. Takým scenárom môže byť napr. nezahrnutie Číny, Ruska alebo zahrnutie iba Európy.

Výsledky

V súčasnom stave je vypočítaných niekoľko charakterizačných faktorov, pre ktoré boli dohľadané informácie o ich ročnej ťažbe a ich rezervách. Dáta pre jednu z vypočítaných surovín sú prezentované v Tab. 1. Po získaní sady alternatívnych charakterizačných faktorov dôjde k ich porovnaniu s teraz používanými faktormi formou prípadových štúdií. Rovnako ďalšie výsledky ukážu dôsledok geopolitických zásahov do globálnych hodnotových reťazcov na hodnotách vypočítaných faktorov.

Tabuľka 1: Predbežné výsledky pre chróm [6]

Krajina	Ťažba za rok 2024 [kt]	Zásoby [kt]	Celková ročná ťažba referenčnej suroviny za rok 2024 [t]	Zásoby referenčnej suroviny [t]	Alternatívny charakterizačný faktor [kg Sb ekv./kg ťažby]
Celkovo	46 900	1 181 530	103 960	2 255 000	0,00164
Brazília	1 400	6 600	-	-	-
Fínsko	1 900	8 300	-	-	-
India	4 100	79 000	-	-	-
Kazachstan	6 500	320 000	-	-	-
Juhoafrická republika	21 000	200 000	-	-	-
Turecko	8 000	27 000	-	-	-
Zimbabwe	1 100	540 000	-	-	-
Ostatné krajiny	2 900	NA	-	-	-

Závery a diskusia

Práca sa venuje získaniu sady nových charakterizačných faktorov pre model ADP. Získaná sada faktorov sa následne porovná v rámci prípadových štúdií s aktuálne používanými faktormi. Oproti tejto sade budú naše faktory zohľadňovať geopolitické hranice. Týmto bude možné zistiť ako vplyvajú geopolitické konflikty/udalosti na environmentálne dopady, ktoré sú vykazované indikátorom úbytku nerastných surovín.

Práca je v súčasnej dobe vo fáze zberu dát potrebných pre výpočet sady alternatívnych faktorov. V rámci prezentovaných výsledkov sú prezentované charakterizačné faktory pre jednu zo surovín (chróm), ktoré sú súčasťou modelu ADP. Tieto faktory nie je možné porovnávať s aktuálne používanými charakterizačnými faktormi, nakoľko vychádzajú z ekonomických rezerv a nie z konečných rezerv. Do budúcnosti budú tieto rezervy upravené na konečné, čiže budú zohľadňovať obsah sledovanej suroviny v zemskej kôre.

Literatúra

- KLINGLMAIR, M., SALA, S. AND BRANDAO, M. 2013. *Assessing resource depletion in LCA: a review of methods and methodological issues*. In: The International Journal of Life Cycle Assessment [online]. 2013, 19(3), pp. 580–592. Dostupné na: <https://doi.org/10.1007/s11367-013-0650-9>.
- SONDEREGGER, T. et al. 2020. *Mineral resources in life cycle impact assessment—part I: a critical review of existing methods*. In: The International Journal of Life Cycle Assessment [online]. 2020, 25, pp.784-799. Dostupné na: <https://doi.org/10.1007/s11367-020-01736-6>.
- MINISTERIE VAN VERKEER EN WATERSTAAT. 2002. *Abiotic resource depletion in LCA – Improving characterisation factors for abiotic resource depletion as recommended in the new Dutch LCA Handbook* [online]. Dostupné na: https://web.universiteitleiden.nl/cml/ssp/projects/lca2/report_abiotic_depletion_web.pdf.
- CHEN, R. et al. 2025. *Geopolitics along the value chains*. In: China Economic Review [online]. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.chieco.2024.102341>.
- AUSTVIK, O. G. 2025. *Norway in the geopolitics of energy*. In: Energy Policy [online]. 2025, 198, 114410. Dostupné na: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2024.114410>.
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY. 2025, *Mineral commodity summaries 2025 (ver. 1.2, March 2025): U.S. Geological Survey* [online]. 2025, 212 p. Dostupné na: <https://doi.org/10.3133/mcs2025>.

ANALÝZA MATERIÁLOVÝCH TOKŮ KAOLÍNU V ČESKÉ REPUBLICE

Bc. Anastasija Chudomelová, Mgr. Pavel Kavina, Ph.D.

Ústav udržitelnosti a produktové ekologie, e-mail: anastasija.chudomelova@vscht.cz

Klíčová slova: kaolín; surovinová bezpečnost; materiálové toky; Plotly; Sankeyův diagram

Úvod

Surovinová politika a surovinová bezpečnost patří mezi důležité oblasti pro zajištění resilience státu. Aby bylo možné těmto tématům lépe porozumět, je potřeba sledovat tok klíčových surovin a znát jejich roli v hospodářství. Jednou z významných nerostných surovin v České republice je kaolín, který se zde těží, zpracovává a také je exportován do zahraničí.

Cílem práce je zmapovat materiálové toky kaolínu v rámci České republiky – od těžby přes zpracování až po jeho využití v jednotlivých průmyslových odvětvích a následný export.

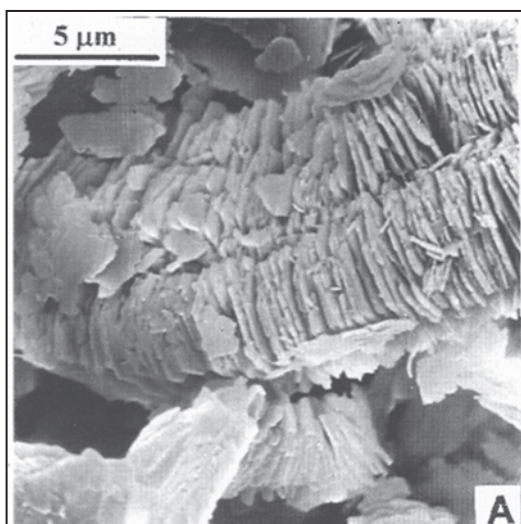
Použité metody

Data pocházejí z veřejně dostupných databází a od těžebních společností. Pomocí metody analýzy materiálových toků (Material Flow Analysis, MFA) budou tato data zpracována. Pro samotnou vizualizaci toků bude následně využit programovací jazyk Python a jeho interaktivní knihovna Plotly, pomocí nichž budou informace převedeny do podoby Sankeyových diagramů, které přehledně zobrazí hlavní směry a množství toků kaolínu v celém systému.

Výsledky

V úvodní fázi výzkumu byla na základě rešerše odborné literatury identifikována klíčová typologie ložisek a kvalitativní parametry, které zásadním způsobem determinují materiálové toky kaolínu v ČR.

Analýza ukázala zásadní rozdíly mezi dvěma hlavními typy ložisek, které ovlivňují následné zpracování i využití suroviny. Primární (reziduální) kaoliny, vzniklé in situ, se vyznačují hrubší zrnitostí a zachovalou strukturou původní horniny [1]. Jejich zpracování vyžaduje náročnější úpravu k odstranění ne-jílových příměsí, jako je křemen a slídy. Oproti tomu sekundární (sedimentární) kaoliny, které prošly přirozeným tříděním během transportu, jsou obecně jemnozrnnější a často vykazují vyšší obsah kaolinitu [1]. Tato odlišnost přímo ovlivňuje výtěžnost a množství odpadu vznikajícího při úpravě, což je klíčový parametr pro modelování toku materiálu.



Obr. 1: Mikroskopický snímek struktury [4]

Jako rozhodující faktor pro směřování toku kaolínu ke konkrétnímu finálnímu využití byla identifikována bělost a žáruvzdornost [2, 3].

Papírenský průmysl: Vyžaduje kaolin s nejvyšší bělostí a schopností zvyšovat opacitu a lesk papíru. Zde kaolin funguje jako plnivo i nátěrový pigment.

Keramický průmysl: Klade důraz na nízký obsah tavidel a žáruvzdornost, která je podmíněna vznikem mullitu při teplotách nad 1 200 °C.

Tato zjištění definují hlavní větve konstruovaného Sankeyho diagramu: tok suroviny do keramického průmyslu (vyžadující tvarovou stálost a žáruvzdornost) a tok do papírenství (vyžadující specifické optické vlastnosti). Exportní toky jsou pak tvořeny převážně vysoce kvalitním upraveným kaolinem, který splňuje přísné parametry pro tyto aplikace.

Závěry a diskuse

Předložená práce se zabývá analýzou materiálových toků kaolinu v České republice s cílem identifikovat klíčové procesy a parametry ovlivňující jeho cestu od těžby až po finální využití.

Výsledky ukazují, že materiálové toky kaolinu nejsou definovány pouze poptávkou trhu, ale primárně geologickým původem suroviny. Rozdíl mezi primárními ložisky (vzniklými in situ) a sekundárními (přeplavenými) ložisky zásadně předurčuje technologickou náročnost úpravy. Zatímco sekundární ložiska poskytují jemnozrnnější a vytříbenější surovinu, u primárních ložisek je nutné počítat s vyšším podílem odpadních toků (hlušiny) při separaci ne-jílových minerálů [1].

Z hlediska finálního využití potvrdila analýza jako kritický parametr bělost a žáruvzdornost. Tyto vlastnosti rozdělují tok suroviny do dvou hlavních větví: papírenského průmyslu, kde kaolin plní funkci plniva a pigmentu zvyšujícího opacitu a lesk, a keramického průmyslu, kde je klíčová žáruvzdornost a stabilita při výpalu [3].

Závěrem lze konstatovat, že aplikace metody MFA (Material Flow Analysis) na surovinu typu kaolin poskytuje cenný nástroj pro porozumění celému životnímu cyklu této strategické suroviny. Vytvořený model, vizualizovaný pomocí knihovny Plotly, umožní v další fázi výzkumu nejen sledovat objemové toky, ale také identifikovat místa s nejvyšším potenciálem pro zvýšení efektivity využívání zdrojů.

Literatura

1. KOGEL, J. E. Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses; Vol. 7; 2006.
2. MURRAY, H. H. Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskites, Sepiolite, and Common Clays; 2006.
3. GRIM, R. Clay Mineralogy; McGraw-Hill, 1968.
4. PSYRILLOS, A.; Howe, J.; Manning, D.; Burley, S. Geological controls on kaolin particle shape and consequences for mineral processing. *Clay Minerals - CLAY MINER* 1999, 34, 193–193. DOI: 10.1180/000985599546037.

Sponzoři akce



right solutions.
right partner.



SBORNÍK PŘÍSPĚVKŮ Z SVK 2025 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: 118

Vydání: první elektronické