

ročník 15, číslo 2/2015

SPEKTRUM

vychází 2x ročně

ISSN 1804-1639 (Online)



Recenzovaný časopis

**Sdružení požárního a bezpečnostního
inženýrství**

a

**VŠB - TU Ostrava,
Fakulty bezpečnostního inženýrství**

SPEKTRUM

Recenzovaný časopis
Sdružení požárního a bezpečnostního
inženýrství a Fakulty bezpečnostního
inženýrství

*Reviewed journal
of Association of Fire and Safety
Engineering and Faculty of Safety
Engineering*

Vydavatel - *Publisher*:
Sdružení požárního a bezpečnostního
inženýrství, Lumírova 13
700 30 Ostrava - Výškovice

Editor - *Editor*:
doc. Dr. Ing. Michail Šenovský

Redakční rada - *Editorial Board*:
doc. Dr. Ing. Michail Šenovský
(šéfredaktor - *Editor-in-Chief*)
doc. Dr. Ing. Miloš Kvarčák
(zástupce šéfredaktora - *Deputy Editor
-in-Chief*)

prof. Ing. Karol Balog, PhD.
doc. Ing. Ivana Bartlová, CSc.
Dr. Ing. Zdeněk Hanuška
doc. Ing. Karel Klouda, CSc., MBA, Ph.D.
RNDr. Stanislav Malý, Ph.D.
prof. MUDr. Leoš Navrátil, CSc.
doc. Ing. Ivana Tureková, PhD.

Výkonný redaktor - *Responsible Editor*
Ing. Lenka Černá

Všechny uveřejněné příspěvky byly
recenzovány
All published contributions were reviewed

Adresa redakce - *Editorial Office Address*:
SPBI
Lumírova 13
700 30 Ostrava - Výškovice
e-mail: spektrum.fbi@vsb.cz

Uzávěrka tohoto čísla - *Current Issue Copy
Deadline*: 30. 10. 2015
Vyšlo: prosinec 2015 - *Issued on December 2015*

Nevyžádané příspěvky nevracíme.
Neoznačené články jsou redakční materiály.
Uveřejněné články nemusí vždy vyjadřovat
názor redakce.
Nebyla provedena jazyková korektura.
*Rejected contributions will not be returned.
Authorless articles are prepared by the
editorial staff.
Published articles need not always express the
opinion of Editorial Board.
No language corrections were made.*

© SPEKTRUM
ISSN 1804-1639 (Online)



VŠB - TU Ostrava
Fakulta bezpečnostního
inženýrství
VŠB - Technical University of
Ostrava
Faculty of Safety Engineering



Sdružení požárního
a bezpečnostního
inženýrství
Association of Fire and
Safety Engineering

Obsah

Bezpečnost dodávek pitné vody - <i>Safety of Drinking Water Supplies</i>	4
doc. Ing. Šárka Kročová, Ph.D.	
Působení horúceho vzduchu na smrekové drevo - <i>The Effect of Hot Air on Spruce Wood</i>	7
Ing. Eva Výbohová, PhD., Mgr. Viera Kučerová, PhD., prof. RNDr. Danica Kačíková, PhD.	
Využití křídlatky pro sorpci olovnatých iontů - <i>Utilization of Knotweed for the Sorption of Lead Ions</i>	11
Mgr. Marek Mucha, Mgr. Martin Mucha, Ph.D.	
Odstranění ropných látek za pomoci laboratorně připraveného adsorpčního hada a druhotných surovin - <i>The Removal of Oil Substances Using of Laboratory Prepared Adsorption Booms and Secondary Raw Materials</i>	15
Ing. Alexandr Trapl, doc. Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.	
Bezpečnost zásobníků na bioplyn - <i>The Safety of Biogas Gasholders</i>	19
Ing. Petr Trávníček, Ph.D., Ing. Luboš Kotek, Ph.D., Ing. Bc. Petr Junga, Ph.D., doc. Ing. Tomáš Vítěz, Ph.D. ¹	

Bezpečnost dodávek pitné vody

Safety of Drinking Water Supplies

doc. Ing. Šárka Kročová, Ph.D.

VŠB - TU Ostrava, Fakulta bezpečnostního inženýrství
Lumírova 13, 700 30 Ostrava - Výškovice
sarka.krocova@vsb.cz

Abstrakt

V současném století považují spotřebitelé pitné vody zdravotní nezávadnost pitné vody za naprostou samozřejmost. V převážně většině vodárenských soustav a místních vodovodů se spotřebiteli dodává pitná voda odpovídající limitům stanovených zákonem. Výroba a zejména přeprava pitné vody relativně na velké vzdálenosti je složitý proces, při kterém může dojít k podstatné změně kvality pitné vody a v krajním případě, při podcenění zásad nakládání s pitnou vodou, i k ohrožení zdraví a životů lidí.

Že se nejedná o teoretická nebezpečí, ale skutečná bezpečnostní rizika, naznačují události zaznamenané médii v prvním pololetí roku 2015. Z jejich obsahu však vyplývá celá řada nepřesností, která matou čtenáře článků, a současně zamlžují hlavní příčiny, za jakých vzniká nebezpečí sekundární kontaminace distribučních sítí pitných vod, které je vhodné pro občanskou a odbornou veřejnost upřesnit. Následující článek se v základním rozsahu touto problematikou zabývá a současně naznačuje optimální postup při řešení daného typu mimořádné události, od provozovatele vodovodů pro veřejnou potřebu až po úřady státní správy.

Klíčová slova

Pitná voda, kvalita vody, vodovodní síť, kontaminace vody, riziko, mimořádná událost.

Abstract

In this century, drinking water consumers take the health harmlessness of drinking water for granted. In the prevailing majority of water supply systems and local water supply systems, drinking water satisfying the limits prescribed by law is supplied to consumers. Production and especially transport of drinking water over relatively large distances is a complicated process in which a substantial change in drinking water quality and, in the extreme case, when principles for drinking water handling are not respected, a threat to human health and lives may occur.

The fact that this is not the case of theoretical hazards but that this is the case of real safety risks is indicated by events presented in the media in the first half of the year 2015. However, from their content a number of inaccuracies follow; they confuse readers of articles and fog up the main causes of occurrence of the hazard of secondary contamination of drinking water distribution systems, which should be specified for the general and professional public. The submitted article deals with this problem and presents the optimal procedure for coping with the given type of extraordinary events from operators of water supply systems for the public need up to state administration authorities.

Keywords

Drinking water, water quality, water network, water contamination, risk, extraordinary event.

1 Úvod

Pitná voda je předpokladem života lidí, užívání nemovitostí a současně předpokladem funkce velké části veřejné a soukromé infrastruktury. Bez kvalitní a zdravotně nezávadné vody nelze vyrábět potraviny, provozovat veřejné služby a současně například

získat povolení k užívání nových rodinných domů a bytů. K výrobě pitné vody se používá povrchová a podzemní voda.

Povrchovou vodu je vždy nutné v úpravných pitných vod upravit na vodu pitnou a následně přivést prostřednictvím vodárenských soustav k místním vodovodům měst a obcí a prostřednictvím vodovodních přípojek až do jednotlivých nemovitostí.

Podzemní vodu, pokud splňuje kvalitativní požadavky na vodu pitnou dané zákonem o vodovodech a kanalizacích [1], je nutné pro účely vodárenských systémů pro veřejnou potřebu vždy před vpuštěním do vodovodní sítě alespoň zdravotně zabezpečit. V některých případech se taktéž podzemní voda při překročení přesně stanovených limitů upravuje na vodu pitnou v úpravných pitných vod.

V České republice je pitná voda z vodárenských systémů pro veřejnou potřebu dodávána pro cca 9,9 mil. obyvatel, tj. 93,8 % z celkového počtu obyvatel [2]. Meziročně se počet obyvatel a provozních subjektů napojených na vodovodní síť trvale zvyšuje. Z uvedeného je zřejmý strategický význam vodárenství pro životní podmínky lidí a provozování většiny činností. K uspokojení dodávky vody pro její spotřebitele slouží v České republice vodovodní síť o celkové délce cca 75 500 km a více než 2 mil. kusů vodovodních přípojek [2]. Celkově je ročně pro potřeby zásobování obyvatelstva a infrastruktury vyrobeno 600 mil. m³ vody. [2]. Již řadu let v důsledku racionalizace a šetření vodou u spotřebitelů klesá její výroba i spotřeba. Současně s poklesem spotřeby pitné vody výrazně klesají i ztráty vody ve vodárenských distribučních systémech. Daný pozitivní trend má i svou stinnou stránku. Touto stinnou stránkou je snížení rychlosti proudění pitné vody v trubním systému a snížení její čerstvosti v důsledku současných vyšších dimenzí velké části potrubí, než odpovídá množství vody realizované.

Působení těchto faktorů zvyšuje nebezpečí vzniku mimořádné události v kvalitativní oblasti a zdravotní nezávadnosti vody a může vyvolat při podcenění rizika i následky uváděné médii v posledních týdnech roku 2015. Ještě k vyššímu stupni rizika vzniku mimořádné události v reálné praxi provozování vodovodů dochází v důsledku sekundární kontaminace vodovodních řadů při opravách havárií a současném nedodržení technologické kázně a bezpečnostních opatření snižujících nebezpečí kontaminace vody anorganickými a organickými látkami.

Zcela zabránit vzniku mimořádných událostí na vodárenských systémech není reálně možné. Na jejich vzniku se podílí celá řada přírodních vlivů a antropogenních událostí. Při optimálním provozování vodárenského systému, kvalitním vypracování havarijních plánů a u velkých vodárenských společností vypracování plánů krizové připravenosti na základě bezpečnostní analýzy rizik, lze výrazně nebezpečí a jeho následky eliminovat. Jak daného cíle dosáhnout, naznačuje v základním rozsahu následující text článku.

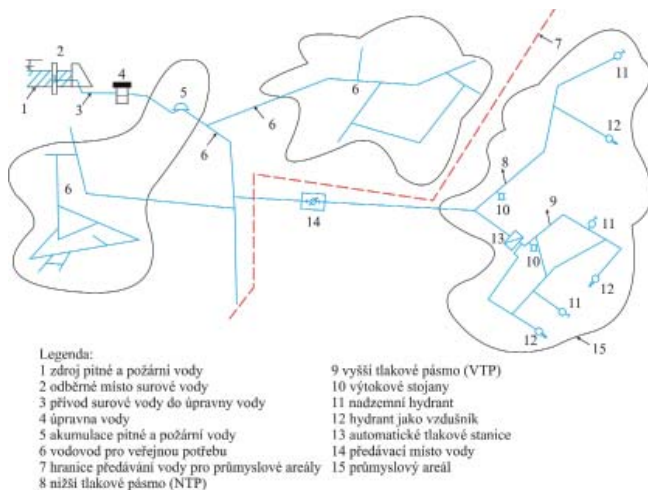
2 Vodárenský systém, jeho provozní možnosti a bezpečnostní rizika

Současný vodárenský systém České republiky ve většině případů splňuje nejpřísnější kritéria kvality dodávané pitné vody. Lze jej zařadit k nejlepším a nejpřísnějším provozním vodárenským systémům v Evropě i ve světě. Má dostatečnou legislativní podporu a při jejím dodržování lze docílit minimalizace vzniku mimořádných událostí, zejména těch, které mohou ohrozit lidské zdraví nebo životy spotřebitelů pitných vod, odebírajících pitnou vodu z vodovodní sítě pro veřejnou potřebu. Z hlediska provozního členění a podílu na dodávkách vody spotřebitelům a provozně-

bezpečnostních parametrech jsou v ČR užívány dva následující systémy.

2.1 Vodárenské soustavy

Vodárenské soustavy jsou zdrojem pitných vod a vody pro víceúčelový zdroj požární vody převážně pro velká a střední města, průmyslové aglomerace, obchodní a průmyslové zóny, viz obrázek č. 1. Délka přívodních řadů zpravidla v dimenzi DN 500 mm až 1 200 mm nepřesahuje několik desítek až stovek km.



Obr. 1 Soustava spotřebišť závislá na odběru pitné vody z vodárenské soustavy

Vodárenské soustavy jsou základní podmínkou jejich rozvoje a vytváří reálný předpoklad dostatku pitné vody pro její spotřebitele nejméně do konce 21. století. Neopomenutelný význam mají současně pro požární zabezpečení staveb vodou dodávanou do místních vodovodů, které slouží mimo jiné i jako víceúčelový zdroj požární vody. Zdrojem pitných vod je především povrchová voda akumulovaná ve vodárenských nádržích s přísným režimem v ochranných pásmech vodního zdroje a udržováním kvality surové vody v nádrži.

Silné stránky vodárenských soustav:

- kapacitně dostatečně velký vodní zdroj,
- možnost odběru surové vody nejhodnější kvality v závislosti na přírodních podmínkách nebo vzniku mimořádných událostí,
- možnost přepravy kapacitně dostatečného množství pitné vody k realizaci do místních vodovodů,
- možnost monitoringu kvality vody a jejího zdravotního zabezpečení po celou dobu distribuce jednotlivým spotřebitelům.

Slabé stránky a rizika vodárenských soustav:

- nemožnost účinně zabezpečit vodní zdroj před úmyslnou kontaminací nebo teroristickým činem,
- při vzniku mimořádné události velkého rozsahu nemožnost jeho ekvivalentního nahrazení bez záložních zdrojů pro soustavu spotřebišť pitné vody.

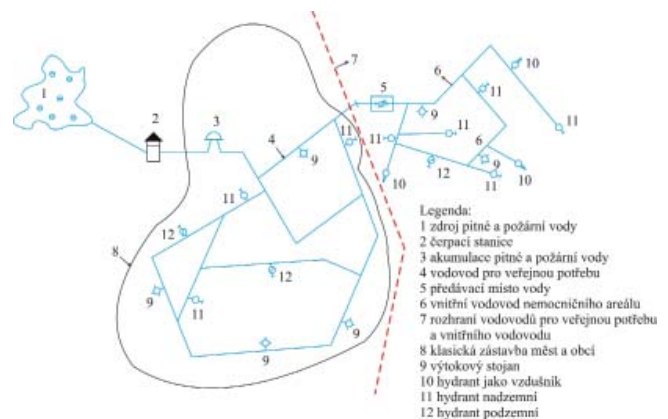
2.2 Místní vodovody měst a obcí

Místní vodovody jsou zásobovány pitnou vodou z vodárenských soustav nebo mají vlastní zdroj, zpravidla podzemní vody, případně kombinaci obou zdrojů vody, viz obrázek č. 2. Jejich hlavním účelem je přivést pitnou a zdravotně nezávadnou vodu až k vodovodním přípojkám jednotlivých nemovitostí o zákonem stanovených technických parametrech.

Vodovodní síť místních vodovodů pro veřejnou potřebu měst a obcí se pohybuje v rozmezí několika desítek km až několik tisíc km. Tvoří ji zpravidla vodovodní řady DN 80 mm až 600 mm v závislosti

na velikosti spotřebišť, jeho infrastruktury a technologických potřebách dodávek vody k provozně-výrobním účelům. Zejména vyšší dimenze vodovodních řadů místních vodovodů, při výrazném poklesu spotřeby vody a snížení ztrát vody v distribučním systému, jsou hlavní příčinou snížení kvality pitné vody v systému. Udržet kvalitu a čerstvost vody po celou dobu jejího distribučního procesu se stává pro provozovatele vodovodů mimořádně náročným a nákladným úkolem, který není často respektován.

Podcenění časového zdržení vody v trubní síti nad přijatelnou mez následně vede ke ztrátě úrovně zdravotního zabezpečení vody před jejím vpuštěním do distribučního systému a mimořádně vysokému riziku sekundární kontaminace při opravách, jinak běžných havárií vodovodních sítí.



Obr. 2 Schéma rozvodů pitné vody místního vodovodu a průmyslového areálu

Silné stránky místních vodovodů:

- při odběru pitné vody z vodárenské soustavy dostatek vody k realizaci vyrovnané kvality,
- při několika nezávislých zdrojích vody a okružové vodovodní síti, vysoký stupeň možnosti řešení nouzového zásobování vodou po vzniku mimořádné události velkého rozsahu,
- významný víceúčelový zdroj požární vody pro objekty a jejich soubory.

Slabé stránky a rizika místních vodovodů:

- současná výrazná nad-dimenzovanost velké části vodovodní sítě ve vztahu k množství realizované vody,
- stáří vodovodní sítě a nevhodně použitý materiál trubních řadů z hlediska půdního složení a jeho únosnosti,
- zvýšený až vysoký stupeň inkrustace vnitřních stěn trubních řadů,
- nedostatečná provozní údržba vodovodní sítě a jejich ovládacích armatur,
- nedostatečný časový prostor věnovaný udržení kvality pitné vody v trubním systému a akumulacích vody,
- častá absence dostatečného on-line monitoringu technicko-provozních parametrů kvality vody a jejího zdržení v systému,
- podcenění bezpečnostních rizik sekundární kontaminace pitné vody při velmi častých haváriích trubních řadů a armatur vodovodní sítě a při následném vzniku podtlaku, vniknutí kontaminujících organických nebo anorganických látek do trubního systému, viz obrázek č. 3.

Výše uvedená a další rizika a nebezpečí provozování vodárenských soustav a místních vodovodů měst a obcí mohou kdykoliv ohrozit nejen dodávku pitné vody spotřebitelům, ale zejména její kvalitu a zdravotní nezávadnost.



Obr. 3 Ukázka vniknutí kontaminujících látek do vodovodního potrubí při havárii

3 Optimální způsob řešení mimořádných událostí

Optimální způsob řešení vzniklých mimořádných událostí v praxi vyplývá z celé řady vzájemně propojených faktorů. K nejdůležitějším pro provozovatele vodárenského systému a zejména pro různé typy spotřebitelů patří zejména:

- dostatečná odborná kvalifikace a provozní zkušenosti řídicích zaměstnanců vodárenských společností,
- úzký kontakt vodárenské provozní společnosti s vodoprávním úřadem,
- plán spolupráce a koordinace činností s Integrovaným záchranným systémem ČR a Službou nouzového zásobování vodou (SNZV),
- analýza rizik vodních zdrojů a distribučních systémů pro různé typy mimořádných událostí a jejich negativního dopadu na spotřebitele pitné vody,
- havarijní plány pro řešení standardních havárií,
- plány krizové připravenosti pro řešení mimořádných událostí velkého rozsahu,
- plány přímých nouzových dodávek pitné vody pro vybrané subjekty infrastruktury na základě reálné hydraulické účinnosti vodovodní sítě,
- dostatečné technické prostředky pro zajištění nouzového zásobování vodou občanům.

Výše uvedené a další preventivní a operační plány, prostředky a zejména zkušenosti s řízením vodárenských systémů ve standardních a mimořádných situacích jsou zárukou jejich zvládnutí i v nejsložitějších podmínkách. Celá řada povinností a úkolů vyplývá majitelům nebo provozovatelům vodárenských systémů pro veřejnou potřebu přímo ze zákona o vodovodech a kanalizacích [1]. Mimo jiné důležité povinnosti stanovené provozovatelům vodárenských systémů patří i oznamovací povinnost přesně definovaným subjektům a státním úřadům.

Oznamovací povinnost provozovatele vodovodů

Oznamovací povinnost není v zákoně samoučelná. Z její dikce¹ vyplývá, že jedním z nejdůležitějších partnerů při řešení mimořádných událostí na vodárenských systémech je Vodoprávní úřad a územně příslušný orgán ochrany veřejného zdraví. Oba uvedené úřady mají rozhodovací pravomoc vydávat závazná rozhodnutí. Samospráva měst a obcí je ze zákona [1] pouze o průběhu informována a své požadavky musí k provozovateli vodovodu uplatňovat prostřednictvím Vodoprávního úřadu.

Primární činnost provozovatele při vzniku mimořádné události

Dle § 9 zákona o vodovodech a kanalizacích [1] má provozovatel povinnost bezprostředně oznámit Vodoprávnímu úřadu, orgánu

¹ § 9 zákona č. 174/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích), ve znění pozdějších předpisů.

ochrany veřejného zdraví, obci, nemocnicím a operačnímu středisku hasičského záchranného sboru kraje, přerušení nebo omezení dodávky pitné vody. Do této kategorie zcela jednoznačně patří i situace, kdy voda pitná se stane pouze vodou užitkovou, což se v medializovaném případě zřejmě stalo.

V daném případě měl provozovatel vodovodu po zjištění vzniku této mimořádné události neprodleně přerušit dodávku vody v celém tlakovém pásmu nebo jeho části, ve které hrozilo riziko kontaminované pitné vody. Současně s přerušením dodávky pitné vody měl zajistit vlastními prostředky a ve spolupráci se Službou nouzového zásobování nouzové zásobování pitnou vodou obyvatelstva a infrastruktury. Zde je nutné zdůraznit, že provozovatel vodárenských systémů pro veřejnou potřebu nemá licenci nebo oprávnění k dodávce užitkové vody, ale pouze k dodávce pitné vody.

Činnost státní správy a orgánu ochrany veřejného zdraví při řešení mimořádné události velkého rozsahu

Vodoprávní úřad a orgán hygienické služby bezprostředně po obdržení informace o změně kvality pitné vody na vodu užitkovou je povinen vyhodnotit situaci a rozhodnout, zda bude obnovena dodávka kontaminované pitné vody z distribučního systému pitné vody spotřebitelům. Téměř jistě by uvedené úřady pro vysoké riziko ohrožení zdraví a životů spotřebitelů, obnovení dodávky kontaminované vody prostřednictvím vodovodní sítě pitných vod k spotřebitelům nevydaly.

Náhradní nebo nouzové zásobování pitnou vodou

Provozovatel je povinen v případě vzniku mimořádné události při přerušení dodávky pitné vody z vodárenského systému zajistit nouzové zásobování pitnou vodou (NZV). Daná situace nebyla běžnou havárií na vodovodní síti, ale klasickou krizovou situací, viz díkce zákona [1]. V těchto situacích je bezpodmínečně nutné postupovat při zajišťování nouzového zásobování vodou v souladu s Metodickým pokynem Ministerstva zemědělství [3] a zajišťovat spotřebitelům vody v množství 5 až 15 litrů na osobu a den, což se v daném případě zřejmě nestalo.

4 Závěr

Závěrem tohoto článku vztahujícího se k problematice a bezpečnosti dodávek pitné vody z vodárenských systémů pro veřejnou potřebu je nutné dodat, že v řešení tohoto typu mimořádné události došlo k řadě vážných chyb. V praxi ani teoreticky nelze připustit, aby v systému pitných vod tekla spotřebitelům kontaminovaná užitková voda. Provozovatel vodovodu je, jak je naznačeno v článku, povinen postupovat vždy tak, aby vyloučil nebezpečí ohrožení lidského zdraví tím, že má propracovaný systém řešení potenciálních nebezpečí, která mohou na zařízení vzniknout. Uvedená zásada platí zejména pro systémy s vodovodní sítí o vysokých DN potrubí, které je mimořádně nesnadné proplachovat při kontaminaci vody. Z uvedeného důvodu je proto nutné neprodleně po zjištění vždy sekundárně kontaminovaný vodárenský systém odstavit z provozu a tím snížit možnost plošného rozšíření kontaminované pitné vody do dalších částí vodovodní sítě.

Literatura

- [1] Zákon č. 274/2001 Sb., o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích), ve znění pozdějších předpisů.
- [2] Vodovody a kanalizace 2013, [online], [citováno: 24. 11. 2014], dostupné z: <http://www.mze.cz/>.
- [3] Metodický pokyn Ministerstva zemědělství Čj. 102598/2011-MZE-15000 ze dne 30. 5. 2011 k zajištění jednotného postupu krajů, hlavního města Prahy, orgánů obcí a městských částí v hlavním městě Praze k zajištění nouzového zásobování obyvatelstva pitnou vodou při mimořádných událostech a za krizových stavů Službou nouzového zásobování vodou.

Pôsobenie horúceho vzduchu na smrekové drevo

The Effect of Hot Air on Spruce Wood

Ing. Eva Výbohová, PhD.

Mgr. Viera Kučerová, PhD.

prof. RNDr. Danica Kačíková, PhD.

Technická univerzita vo Zvolene, Drevárska fakulta
T.G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovenská republika
vybohova@tuzvo.sk, kucerovav@tuzvo.sk, kacikova@tuzvo.sk

Abstrakt

Termickým zaťažením dreva dochádza k významným zmenám v jeho chemickom zložení a vlastnostiach. Štúdium týchto zmien je dôležité tiež z pohľadu požiarnej bezpečnosti pri využívaní dreva ako stavebného materiálu. V tejto práci boli vzorky smrekového dreva (*Picea abies* L. Karst.) tepelne zaťažené pri teplotách 100, 150, 200, 220, 240, 260, 280 a 300 °C po dobu 1, 3 a 5 hodín za prístupu vzduchu. Hmotnostný úbytok sa výrazne zvyšuje nad teplotou 220 °C počas celej doby termického zaťaženia. Zmeny v dreve spôsobené termickou úpravou boli sledované pomocou ATR-FTIR spektroskopie. Získané výsledky poukazujú na kondenzačné reakcie lignínu a zmeny v jeho štruktúre. Pri teplote okolo 240 °C bol pozorovaný začiatok degradácie celulózy.

KLúčové slová:

Termická úprava, smrekové drevo, úbytok hmotnosti, FTIR, degradácia.

Abstract

The thermal treatment of wood causes significant alterations in its chemical composition and properties. The study of these alterations is important also from view point of fire safety at the wood utilisation as a construction material. In this study the samples of spruce wood (*Picea abies* L. Karst.) were thermally treated at the temperatures 100, 150, 200, 220, 240, 260, 280 and 300°C during 1, 3 and 5 hour in the over at the air circulation. The weight loss considerably increases over temperature 220°C at all durations of treatment. The alterations in wood due to the thermal treatment were analysed by means of ATR-FTIR spectroscopy. Obtained results indicate condensation reactions in lignin and changes in its structure. The evidently beginning of degradation of cellulose at temperatures about 240°C was observed.

Keywords:

Thermal treatment, spruce wood, weight loss, FTIR, degradation.

Úvod

Štúdium vplyvu teploty na chemické zmeny stavebných zložiek dreva má význam z viacerých aspektov. Pôsobením tepla sa niektoré vlastnosti dreva zlepšujú, ako napr. rozmerová stabilita a biologická odolnosť, čo umožňuje rozšírenie možností jeho použitia v exteriéri, ako aj v extrémne vlhkom interiérovom prostredí (Reinprecht, Vidholdová 2008, Hill 2006). Naopak, mechanické a pevnostné vlastnosti dreva sa pôsobením tepla zhoršujú. Zmeny v zložení dreva ovplyvňujú aj jeho požiarotechnické vlastnosti. Objasnenie a spresnenie poznatkov o zmenách v dreve počas termického pôsobenia je preto dôležité aj pre výskum zameraný na zvýšenie jeho požiarnej odolnosti (Kačíková *et al.* 2006, Martinka *et al.* 2013, Kovshov *et al.* 2015, Mračková 2006).

Smrekové drevo je jedným z hospodársky najvýznamnejších drevín na Slovensku aj v Českej republike, a to jednak z hľadiska

jeho výskytu ako aj zamerania spracovateľského priemyslu. Jeho najvýznamnejšie využitie je v stavebnej výrobe v podobe konštrukčného a pomocného materiálu. Používa sa tiež na výrobu okien, dverí a schodísk. Menej kvalitné sortimenty nachádzajú využitie pri výrobe aglomerovaných materiálov.

Pri termickom pôsobení na drevo dochádza k zníženiu jeho vlhkosti a zároveň k degradácii zložiek. Drevo predstavuje zložitý heterogénny systém pozostávajúci z polysacharidov (celulóza, hemicelulózy), aromatického polyméru (lignín) a sprievodných (extraktívnych) látok. Jednotlivé chemické zložky dreva reagujú na termické pôsobenie rozdielne. Hemicelulózy sa rozkladajú v teplotnom intervale 170-240 °C. Celulóza je termicky odolnejšia, obzvlášť jej kryštalické oblasti. K jej intenzívnemu rozkladu dochádza v intervale teplôt 250-350 °C. Lignín sa rozkladá pri 300-400 °C, je najviac odolný voči termickému pôsobeniu. Výsledkom uvedených dejov je pozorovaný úbytok hmotnosti dreva. Rozsah zmien závisí od viacerých faktorov, predovšetkým od teploty a času pôsobenia, spôsobu ohrevu, prostredia a druhu dreviny (Hill 2006, Srinivas, Pandey 2012, Chen *et al.* 2012, Korkut, S., Budakci, M. 2010).

Cieľom článku je zistiť vplyv teploty a času termického pôsobenia na hmotnostný úbytok smrekového dreva (*Picea abies* L. Karst.) a pomocou FTIR spektroskopie sledovať zmeny zložiek dreva vyvolané termickým pôsobením.

Experimentálna časť

Termická úprava vzoriek

Z radiálnej dosky Smreka obyčajného (*Picea abies* L. Karst.) sme vymanipulovali skúšobné telieska o rozmeroch 12 x 12 x 150 mm (š x h x v). Plochy teliesok boli bez anatomických a iných chýb. Vzorky boli klimatizované na vlhkosť 12%. Drevo s touto vlhkosťou sa bežne používa ako materiál v stavebníctve.

Drevené hranoly boli termicky zaťažené v sušiarňi Binder D – 78532 po dobu 1, 3, 5 hodín pri teplotách 100, 150, 200, 220, 240, 260, 280 a 300 °C. Pri každej teplote a čase bolo jednorázovo upravených 10 vzoriek.

Stanovenie hmotnostného úbytku

Vzorky dreva boli odvážené na analytických váhach s presnosťou na štyri desatinné miesta pred úpravou a po úprave. Hmotnostný úbytok bol vypočítaný podľa nasledovného vzťahu:

$$\Delta m = \frac{m(0) - m(\text{deg})}{m(0)} \times 100 \quad [\%]$$

kde

Δm je úbytok na hmotnosti (%),

$m(0)$ hmotnosť a. s. (absolútne suchej) vzorky pred termickou degradáciou,

$m(\text{deg})$ hmotnosť a. s. vzorky po termickej degradácii.

Výsledky boli vyhodnotené štatisticky dvojfaktorovou analýzou rozptylu.

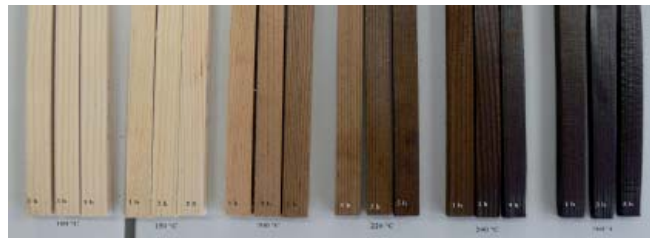
FTIR analýza

Merania boli uskutočnené technikou zoslabenia úplného odrazu ATR-FTIR na infračervenom spektrometri Nicolet iS 10 (Thermo Scientific). Vzorky boli analyzované na kryštáli ZnSe v rozsahu 4000-400 cm^{-1} pri rozlíšení 4 cm^{-1} , pričom pri každej vzorke bolo vykonaných 64 skenov. Získané spektrálne záznamy

boli vyhodnocované spektroskopickým softvérom OMNIC 8. Na vyhodnocovanie sa používali priemerné spektrá, ktoré sa zhotovili zo spektier 12 meraní vzoriek.

Výsledky a diskusia

Vizuálnym pozorovaním sme zistili, že zvýšená teplota spôsobila zmenu rozmerov vzoriek a sfarbenia ich povrchu (obr. 1). Zmena sfarbenia z bledožltej cez svetlohnedú až na tmavohnedú bola intenzívnejšia pri vyšších teplotách a časoch úpravy. Pri 240°C a čase pôsobenia 5 hodín sme na povrchu vzoriek pozorovali čiernu tenkú zuhoľnatenu vrstvu. Pri teplote 300°C po 3 hodinách pôsobenia zo vzoriek zostal iba popol.



Obr. 1 Smrekové drevo pred a po 1, 3 a 5-hodinovom termickom zaťažení

Fig. 1 Untreated and thermally treated (1 h, 3h and 5h) spruce wood

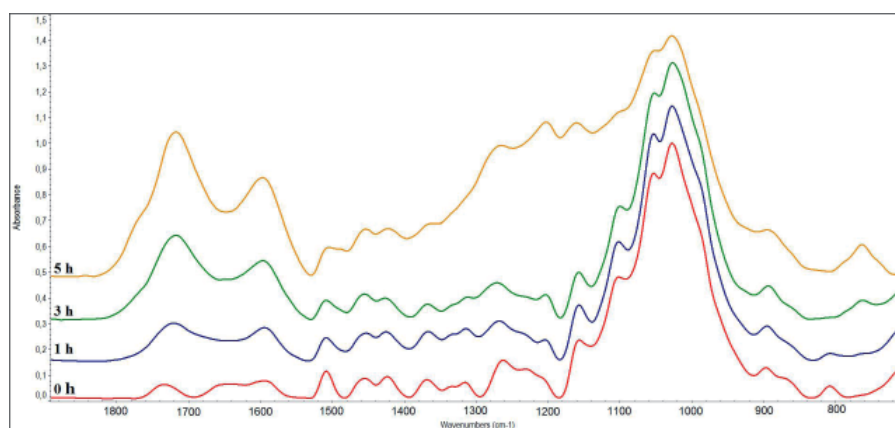
Výsledky analýz poukazujú na znižovanie hmotnosti skúšobných teliesok so zvyšujúcou sa teplotou úpravy. Najnižší hmotnostný úbytok bol zaznamenaný počas termického zaťaženia pri teplote 100 °C a čase pôsobenia 1 hodina, naopak najvyšší bol stanovený pri teplote 280 °C a čase 5 hodín (tab. 1). Podľa literatúry (Hill 2006, Kačíková, Kačík 2011) teploty do 100 °C vyvolávajú nižší úbytok hmotnosti spojený hlavne s úbytkom prchavých látok a viazanej vody, k úbytku makromolekulových zložiek dreva dochádza nad 100°C.

Tab. 1 Hmotnostné úbytky Δm [%] termicky upraveného smrekového dreva

Tab. 1 Weight loss Δm [%] in thermally treated spruce wood

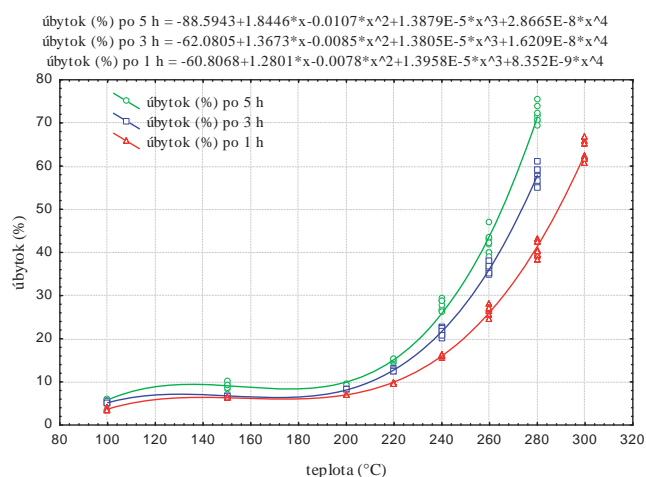
Čas [h]	Teplota [°C]							
	100	150	200	220	240	260	280	300
1	3,67	6,40	7,00	9,61	16,13	26,79	40,67	63,14
3	5,18	6,76	8,27	12,68	21,57	36,33	57,78	-
5	5,76	6,89	9,30	14,93	27,88	41,45	71,84	-

Závislosti hmotnostných úbytkov od teploty zaťaženia majú podobný priebeh pri všetkých troch aplikovaných časoch úpravy. Do teploty 220°C možno sledovať mierne zmeny, nad touto teplotou sa hmotnostný úbytok zvyšuje oveľa rýchlejšie. Štatistickým vyhodnotením týchto závislostí sme získali rovnice vyjadrujúce hmotnostný úbytok dreva ako funkciu teploty zaťaženia. Grafické znázornenie týchto závislostí sú na obr. 2.



Obr. 3 ATR-FTIR spektrá smrekového dreva pred (0h) a po termickom pôsobení pri teplote 240 °C (1h, 3h, 5h)

Fig. 3 ATR-FTIR spectra of spruce wood before (0h) and after heat-treatment at temperature 240 °C (1h, 3h, 5h)



Obr. 2 Závislosť hmotnostného úbytku smrekového dreva od teploty pri 1, 3 a 5 h pôsobenia [%]

Fig. 2 Dependence of weight loss of spruce wood on temperature at 1, 3 and 5 h treatment [%]

Zvýšenie teploty vedie v počiatočnej fáze k ohrevu povrchu materiálu, postupne k strate vlhkosti a pri ďalšom pôsobení k jeho termickému rozkladu. Úbytok na hmotnosti spôsobený vplyvom zvýšenej teploty je výsledkom zmien v hlavných zložkách dreva - hemicelulózy, celulózy a lignínu. I keď je tejto problematike venovaných viac štúdií a odborných prác (Esteves *et al.* 2008, Hill 2006, Kačíková, Kačík 2011), porovnávanie publikovaných výsledkov je problematické. Je to z toho dôvodu, že úbytok na hmotnosti vo veľkej miere závisí od experimentálnych podmienok (napr. čas a teplota pôsobenia, rozmery a tvar skúšobných teliesok, koncentrácia kyslíka, počiatočná vlhkosť materiálu), ako aj od druhu dreveniny.

Termicky zaťažené vzorky smrekového dreva sme v našom experimente analyzovali metódou ATR-FTIR spektroskopie. Výhodou infračervenej spektroskopie s technikou zoslabenia úplného odrazu je nedeštruktivnosť metódy. Umožňuje analyzovať vzorky bez predchádzajúcej chemickej úpravy. Zmeny zložiek dreva vyvolané termickým zaťažením vzoriek sa v získaných spektrálnych záznamoch prejavujú ako zmeny intenzity a tiež polohy jednotlivých absorpčných pásov. Infračervená spektroskopie je často používanou metódou v analytickej chémii lignocelulóзовých materiálov, nakoľko poskytuje informácie o štruktúre organických látok. S výhodou sa využíva pri sledovaní zmien lignínu a celulózy prebiehajúcich pri spracovaní a úprave dreva, ako aj pri ich degradácii rôznymi činiteľmi.

Z hlavných zložiek dreva sú účinkom zvýšenej teploty najmenej odolné hemicelulózy. Ich degradácia začína deacetyláciou za súčasného vzniku kyseliny octovej, ktorá pôsobí ako katalyzátor v depolymerizačných reakciách polysacharidov. Deacetylácia hemicelulóz sa v infračervenom spektre dreva prejavuje znížením intenzity absorpčného pásu pri 1730 cm^{-1} . Tento pás zodpovedá vibráciám nekonjugovaných C=O hemicelulóz, ale aj lignínu. V nami nameraných spektrách dreva sa vplyvom termickej úpravy intenzita pásu pri 1730 cm^{-1} zvyšuje. To znamená, že za daných podmienok prevládajú deje, ktoré intenzitu tohto absorpčného pásu zvyšujú. Môže sa jednať o otvorenie glukopyranózového kruhu, vznik nových karbonylových a karboxylových skupín alebo štiepenie β -alkyl-aryl éterových väzieb v ligníne (Papp *et al.* 2004, Li *et al.* 2002, Kačík *et al.* 2006, Windeissen *et al.* 2009, Tjeerdsma, Militz 2005).

Pri teplotách nad 240°C zaniká absorpčný pás pri 1640 cm^{-1} (valenčné vibrácie CO v konjugovaných karbonyloch). Kubovský a Kačík (2010) vysvetľujú túto skutočnosť zánikom α -karbonylových skupín, a to z dôvodu veľkej reaktivity α -polohy bočných reťazcov v ligníne, ktoré reagujú so susednými benzénovými jadrami za tvorby difenylmetánových štruktúr.

Na výrazné zmeny v ligníne poukazujú zmeny v intenzite jeho charakteristických absorpčných pásov pri 1593 cm^{-1} a 1508 cm^{-1} , ktoré sú prejavom vibrácií aromatického skeletu. V spektre neupraveného dreva je intenzita pásu pri 1508 cm^{-1} vyššia než pri 1593 cm^{-1} , čo svedčí o vyššom obsahu guajacylových jednotiek. Intenzita pásu pri 1508 cm^{-1} sa postupne znižuje a zároveň s ešte výraznejšou intenzitou narastá pás pri 1593 cm^{-1} . Takéto zmeny poukazujú na kondenzačné reakcie lignínu (Hergert 1971). V nami nameraných spektrách sa tento jav stáva výraznejším pri teplote 240°C pri 1- a 3-hodinovom pôsobení a pri 220°C pri 5-hodinovom termickom pôsobení na drevo. Pokles pásu aromatického skeletu pri 1508 cm^{-1} pri termickom pôsobení na drevo pozorovali aj iní autori (Windeisen *et al.* 2007, Kačíková, Kačík 2011, Faix 1992) a pripisujú to odštiepeniu alifatických bočných reťazcov v ligníne a/alebo kondenzačným reakciám.

Zvyšovanie intenzity absorpčného pásu pri 1593 cm^{-1} (aromatické C=C väzby) so zvyšujúcou sa teplotou a časom úpravy môže byť spôsobené aj vznikom nových aromatických štruktúr pri reakcii celulózy s degradačnými produktmi (Sevilla, Fuertes 2009).

Intenzita absorpčných pásov celulózy ($1426, 1369, 1335, 1315\text{ cm}^{-1}$) sa so zvyšujúcou teplotou znižuje. Zjavný pokles možno sledovať pri teplote cca 240°C , pričom pokles je výraznejší s narastajúcim časom termického pôsobenia na drevo.

Absorpčný pás pri 898 cm^{-1} , ktorý sa priraduje amorfnej celulóze, sa so zvyšujúcou teplotou spočiatku znižuje. Neskôr sme zaznamenali výrazný nárast jeho intenzity.

Pri 1- a 3-hodinovom pôsobení to bolo pri teplote 280°C a pri 5-hodinovom pôsobení už pri teplote 260°C . Predpokladáme, že za uvedených podmienok dochádza k rozrušeniu kryštalických oblastí celulózy, čo má za následok zvýšenie jej amorfného podielu.

Záver

Z experimentálnych výsledkov sledovania zmien smrekového dreva vplyvom teploty ($100, 150, 200, 220, 240, 260, 280$ a 300°C) a času termickej úpravy (1, 3 a 5 h) možno vyvodit' nasledovné závery:

- úbytok na hmotnosti výrazne stúpa nad 220°C pri všetkých aplikovaných časoch úpravy,
- pri 300°C a 3-hodinovom pôsobení dochádza už k úplnému zuhoľnateniu dreva,
- nad 240°C zanikajú α -karbonylové skupiny, a to z dôvodu veľkej reaktivity α -polohy bočných reťazcov v ligníne, ktoré reagujú so susednými benzénovými jadrami,

- pri 240°C pri 1- a 3-hodinovom pôsobení a pri 220°C pri 5-hodinovom termickom pôsobení na drevo dochádza k zjavnému odštiepeniu alifatických bočných reťazcov v ligníne a kondenzačným reakciám,
- je predpoklad vzniku nových aromatických štruktúr pri reakcii celulózy s degradačnými produktmi,
- pri teplote 240°C a všetkých časoch úpravy začína evidentná degradácia celulózy, ktorá je výraznejšia s dlhším časom termického pôsobenia na drevo,
- pri 1- a 3-hodinovom pôsobení pri teplote 280°C a pri 5-hodinovom pôsobení pri teplote 260°C dochádza k výraznému zvýšeniu amorfného podielu celulózy, pravdepodobne v dôsledku depolymerizácie a rozrušenia jej kryštalických oblastí.

Pod'akovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0057-12.

Literatúra

- [1] ESTEVES, B. M., DOMINGOS, I. J., PEREIRA, H. M. 2008. Pine wood modification by heat treatment in air. In *BioResearch*, 2008, roč. 3, č. 1, s. 142-154.
- [2] FAIX, O. 1992. Fourier transform infrared spectroscopy. In *Methods in lignin chemistry*. Berlin: Springer, 1992, s. 83-109
- [3] HERGERT, H. L. 1971. Spectroscopic characterization of lignins – Infrared spectra. In *Lignins, Occurrence, Formation, Structure and Reactions*. New York: Wiley-Intersci., 1971. 916 s.
- [4] HILL, C. 2006. *Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes*. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 239 s. ISBN 978-0-470-02172-9.
- [5] CHEN, Y., GAO, J., FAN, Y., TSHABALALA, M. A., STARK, N. M. 2012. Heat-induced chemical and color changes of extractive-free black locust (*Robinia pseudoacacia*) wood. In *Bioresources*, 2012, roč. 7, č. 2, s. 2236-2248
- [6] KAČÍK, F., KAČÍKOVÁ, D., BUBENÍKOVÁ, T. 2006. Spruce wood lignin alterations after infrared heating at different wood moistures. *Cellulose chemistry and technology: international journal for physics, chemistry and technology of cellulose and lignin*. 2006. zv. Vol. 40, č. no. 8, s. 643-648. ISSN 0576-9787.
- [7] KAČÍKOVÁ, D., KAČÍK, F. 2011. *Chemické a mechanické zmeny dreva pri termickej úprave*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2011. 71 s. ISBN 978-80-228-2249-7.
- [8] KAČÍKOVÁ, D., NETOPILOVÁ, M., OSVALD, A. 2006. *Drevo a jeho termická degradácia*. Edice SPBI SPEKTRUM 45. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2006. 79 s. ISBN 80-86634-78-7.
- [9] KORKUT, S., BUDAKCI, M. 2010. The effects of high-temperature heat-treatment on physical properties and surface roughness of rowan (*Sorbus aucuparia* L.) wood. In *Wood Research*, 2010, roč. 55, č. 1, s. 67-78.
- [11] KOVSHOV, S., NIKULIN, A., KOVSHOV, V., MRAČKOVÁ, E. 2015 Application of equipment for aerological researching of characteristics of wood dust. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen*. Vol. 57. No. 1/2015, pp. 111-118, 2015
- [12] KUBOVSKÝ, I., KAČÍK, F. 2010. *Zmeny v hlavných zložkách dreva spôsobené ožarovaním povrchu CO₂ laserom*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2010. 71 s. ISBN 978-80-228-2159-9
- [13] LI, J., LI, B.; ZHANG, X. 2002. Comparative studies of heat degradation between larch lignin and Manchurian ash lignin. In *Polymer Degradation and Stability*, 2002, roč. 78, s. 279-285.

- [42] MARTINKA, J., HRONCOVÁ, E., CHREBET, T., BALOG, K. 2013. Posúdenie požiarneho rizika termicky modifikovaného smrekového dreva. In *Acta Facultatis Xylogiae Zvolen*, 2013, roč. 55, č. 2, s. 117–128.
- [15] MRAČKOVÁ, E. 2006 *Výbušnosť drevného prachu (smrek, buk, dub, topol, drevotriesková doska)*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2006. 91s. ISBN 80-228-1698-1.
- [16] PAPP, G., PREKLET, E., KOŠÍKOVÁ, B., BARTA, E., TOLVAJ, L., BOHUS, J., SZATMÁRI, S., BERKESI, O. 2004. Effect of UV laser radiation with different wavelengths on the spectrum of lignin extracted from hard wood materials. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 163, p. 187-192
- [17] REINPRECHT, L., VIDHOLDOVÁ, Z. 2008. *Termodrevo - príprava, vlastnosti a aplikácie*. Zvolen: Technická univerzita vo Zvolene, 2008. 89 s. ISBN 978-80-228-1920-6
- [18] SEVILLA, M., FUERTES, A. B. 2009. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose. In *Carbon*, 2009, roč.47, s.2281-2289.
- [19] SRINIVAS, K., PANDEY, K. K. 2012. Effect of Heat Treatment on Color Changes, Dimensional Stability, and Mechanical Properties of Wood. In *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2012, roč. 32, č. 4, s. 304-316.
- [20] TJEERDSMA, B. F., MILITZ, H. 2005. Chemical changes in hydrothermal treated wood: FTIR analysis of combined hydrothermal and dry heat-treated wood. In *Holz als Roh- und Werkstoff*, 2005, roč.63, s. 102-111.
- [21] WINDEISEN, E.; STROBEL, C.; WEGENER, G. 2007. Chemical changes during the production of thermo- treated beech wood. In *Wood Sci Technol*, roč. 41, č. 6, s. 523-536.
- [22] WINDEISEN, E., BÄCHLE, H., ZIMMER, B., WEGENER, G. 2009. Relations between chemical changes and mechanical properties of thermally treated wood. In: *Holzforschung*, roč.63, s. 773-778

Využití křídlatky pro sorpci olovnatých iontů

Utilization of Knotweed for the Sorption of Lead Ions

Mgr. Marek Mucha

Mgr. Martin Mucha, Ph.D.

Ostravská univerzita v Ostravě, Přírodovědecká fakulta
30. dubna 22, 701 03 Ostrava
marek.mucha@osu.cz

Abstrakt

Článek se zabývá možností využití křídlatky (*Fallopia Bohemica*) jako levného a obnovitelného biosorbentu pro čištění odpadních vod obsahujících olovnaté ionty. Materiál byl charakterizován z pohledu strukturní homogenity a bylo zjištěno, že rozdíly mezi jednotlivými vzorky jsou velmi malé. Byla zkoumána časová závislost sorpce, kdy bylo shledáno, že sorpční proces je rychlý (maximálního adsorbovaného množství bylo dosaženo již po 2 hodinách). Adsorpční izoterma olovnatých iontů na křídlatku odpovídá Langmuirovu modelu, maximální adsorbované množství bylo 53,5 mg Pb/g křídlatky. Mechanismem adsorpce je pravděpodobně převážně proces komplexace olovnatých iontů s násobnými (π) vazbami molekul obsažených v materiálu. Srovnáním s přírodním bentonitem bylo zjištěno, že křídlatka dosahuje poloviční sorpční kapacity použitého bentonitu.

Klíčová slova

Křídlatka, olovnaté ionty, biosorpce, bentonit.

Abstract

The article deals with possibility of knotweed (*Fallopia Bohemica*) utilization as a cheap and renewable biosorbent for purifying of wastewaters containing Pb(II) ions. Material was characterized from the sight of structural homogeneity. It was found out that differences among particular samples were small. The time dependence of sorption was studied. It was found that sorption process is fast (maximal adsorbed amount was reached already after 2 hours). Adsorption isotherm of Pb(II) ions at knotweed corresponds to Langmuir model, maximal adsorbed amount was 53.5 mg Pb/g of knotweed. Mechanism of sorption seems to be mainly complexation of Pb(II) ions with multiple (π) bonds of molecules contained in the material. It was found by comparison with natural bentonite that sorption capacity of knotweed is approximately half of sorption capacity of used bentonite.

Keywords

Knotweed, lead, biosorption, bentonite.

1 Úvod

Otravy sloučeninami olova jsou v průmyslu jedny z velmi častých. Olovnaté ionty se mohou nacházet v různých odkalovacích nádržích, jímkách, odpadních vodách, půdách nebo v dalších odpadních produktech průmyslového zpracování rud. Mimo olovnatých iontů mohou odpadní vody po zpracování obsahovat i další nebezpečné ionty kovů (Cd, Cu, Fe, Mn, Zn atd.). K otravám olovnatými ionty může docházet také při výrobě akumulátorů nebo při uvolňování z některých typů nebezpečných glazur používaných na keramické materiály. Nebezpečné mohou být také demolicie starých budov. V současné době se ve většině případů nejedná o otravy akutní, ale chronické, kdy se projevuje kumulativní charakter olova. Olovo v lidském těle působí především na nervový systém, cévy a krev. Chronická intoxikace se projevuje tzv. olovným lemem na okraji dásní, popelavým zbarvením kůže,

změnami červených krvinek, slabostí, psychickými změnami, případně retardací. Při akutních otravách se projevuje nauzea, zvracení a křečovitě bolesti v žaludku. Zvláště nebezpečné jsou pak organické sloučeniny olova, např. tetraethylolovo, které se dříve přidávalo jako antidetonální přísada do benzínu. Příznaky intoxikace jsou bolesti hlavy, nechutenství, nespavost, rychlá únava, zpomalení srdeční činnosti a psychopatické projevy [1-3]. Olovo je také zařazeno Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny (IARC) do skupiny 2B (Možná karcinogenní pro člověka) [4]. Byla publikována řada studií, které poukazyvaly na vyšší výskyt rakoviny plic, žaludku, ledvin a mozku u pracovníků vystavených anorganickým sloučeninám olova [3]. Limit pro pitnou vodu (10 μ g Pb/l) je dán dle vyhlášky 83/2014 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.

Z důvodu toxikologicky nežádoucích účinků olovnatých iontů je často studováno odstranění těchto iontů z průmyslových odpadních produktů (především vod). Nejčastěji se k odstranění iontů olova využívá procesu adsorpce. Studiu adsorpce olovnatých iontů se věnuje řada prací. Velmi často se pro adsorpci olovnatých iontů z vodného prostředí využívají různé druhy bentonitu [5-8], přičemž sorpční kapacity pro olovo se nejčastěji pohybují přibližně mezi 50 a 70 mg Pb/g bentonitu. Bentonity představují jílové materiály, jejichž hlavní složkou je montmorillonit. Montmorillonit se řadí mezi hlinitokřemičitany s vrstevnatou strukturou tvořenou tetraedrickými a oktaedrickými sítěmi. Vrstvy montmorillonitu nesou v důsledku izomorfní substituce záporný náboj, který je kompenzován hydratovanými kationty v mezivrstvi. Tyto kationty lze velice jednoduše nahradit jinými kationty (např. těžkými kovy), čehož se využívá při odstraňování těchto iontů z odpadních vod [9]. Dále jsou jako sorbenty zkoumány např. zeolity [10], půdy [11], různé nanomateriály [12, 13] nebo uhlíkaté materiály [14].

V posledních letech se objevuje stále více prací zabývajících se použitím různých biosorbentů pro odstranění olovnatých iontů z životního prostředí. Jednou z výhod použití biosorbentů je jejich nízká cena, která vyplývá z jejich dobré dostupnosti, případně z relativně snadné a rychlé přípravy, ale také nízké nebezpečí použití, jelikož se jedná o čistě přírodní materiál. Jako biosorbenty byly studovány řasy [15], houby [16] nebo vyšší rostliny [17]. Sorpční kapacity takovýchto biosorbentů jsou velmi variabilní, závisí především na původu biosorbentu. Mohou se pohybovat v řádech jednotek až stovek mg Pb/g biosorbentu [15-17].

Tento článek se zaměřuje na využití křídlatky (*Fallopia Bohemica*) jako alternativního biosorbentu pro odstraňování olovnatých iontů z odpadních vod. Křídlatka se řadí mezi invazivní rostliny. Byla dovezena do Evropy v devatenáctém století z Asie (*Fallopia Japonica*), později pak z Ruska (*Fallopia Sachalinensis*). Byla vysazována jako okrasný keř. Křídlatka nemá v Evropě přirozené nepřátele a roste velmi rychle, proto došlo k jejímu nekontrolovatelnému rozšíření nejen v Evropě i v Severní Americe. Lze ji nalézt na březích řek a jezer, ale také v okolí železnic nebo silnic. Likvidace této invazivní rostliny je vzhledem k její odolnosti velmi problematická a nákladná [18]. Existuje tedy možnost využít tuto rostlinu pro čištění odpadních vod, jako velmi levného biosorbentu s minimální rizikovostí pro životní prostředí. Data získaná pro sorpci olovnatých iontů na křídlatku budou porovnána s daty získanými pro bentonit, který se používá pro čištění odpadních vod rutinně.

2 Praktická část

2.1 Použité materiály a chemikálie

Křídlatka pro studium sorpce olovnatých iontů byla získána na břehu řeky Odry v obci Antošovice (GPS souřadnice: 49°53'21.826"N, 18°18'28.182"E). Celé rostliny byly převezeny do laboratoře, očištěny, byly separovány listy, které byly vysušeny při laboratorní teplotě a následně namlety na laboratorním mlýnu IKA M20 (IKA® -Werke GmbH & Co. KG, Německo). Takto dezintegrovaný produkt byl charakterizován za pomoci infračervené spektroskopie na přístroji Nicolet 6700 (ThermoFisher scientific, USA), metodou ATR s jednodrazovým diamantovým krystalem a s parametry měření: rozlišení 4 cm⁻¹, 256 skenů, apodizace Happ-Genzel. Byla provedena korekce základní linie a normalizace spekter. Charakterizace byla provedena za účelem zjištění homogenity materiálu s ohledem jeho na přírodní původ.

Pro porovnání sorpčních vlastností byl využit přírodní neaktivovaný bentonit obchodního názvu Bentonit 75 (fa. Keramost a.s., ČR). Kationtová výměnná kapacita 0,51 meq/g.

Jako zdroj olovnatých iontů byl použit dusičnan olovnatý v čistotě p.a. (Lach-ner, ČR).

Všechny roztoky byly připravovány v demineralizované vodě připravené zařízením Demiwa 10 Rosa (Watek, Ledec nad Sázavou, ČR).

2.2 Adsorpční experimenty

Všechny adsorpční experimenty byly prováděny vsádkovou metodou za laboratorní teploty a bez úpravy hodnoty pH. Všechny experimenty byly provedeny paralelně (2x). Navážka křídlatky byla zvolena pro všechny experimenty 0,25 g, navážka bentonitu pak 0,1 g. Objem sorpčního roztoku byl zvolen 50 ml. Koncentrace olovnatých iontů v sytících roztocích i v roztocích po sorpci byla stanovována metodou plamenové AAS se vzduch/acetylenovým plamenem. Byla použita jednoprvková olověná lampa (proud 10 mA, vlnová délka 261,4 nm).

Časová závislost adsorpce na křídlatku byla zkoumána v časech 1, 2, 4, 6 a 24 hodin při koncentraci olovnatých iontů 200 mg/l. Po uplynutí dané doby byl roztok zfiltrován a byla stanovena koncentrace olovnatých iontů.

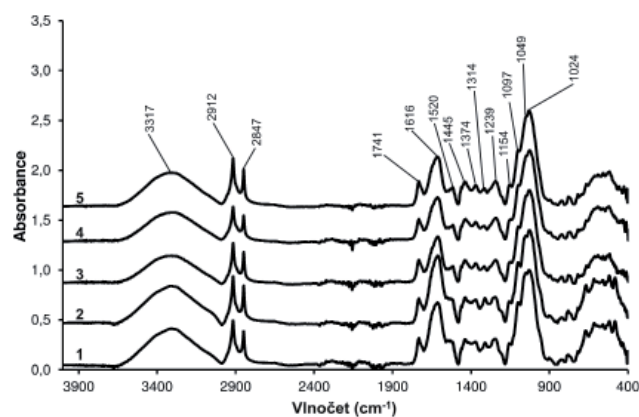
Adsorpční izoterma sorpce olovnatých iontů na křídlatku byla naměřena při počátečních koncentracích 20, 50, 100, 200, 500 a 1000 mg/l. Pro adsorpční izotermu sorpce na bentonit byly zvoleny počáteční koncentrace 150, 250, 300, 400 a 500 mg/l. Kontaktní čas byl v případě obou sorbentů zvolen 24 hodin na základě předchozích experimentů. Po uplynutí této doby byly roztoky zfiltrovány a koncentrace olovnatých iontů byla stanovena výše uvedenou metodou na AAS.

Experimentální data byla proložena modelovými izotermami (Langmuirovou a Freundlichovou) metodou jejich linearizace a na základě parametrů izoterm byly srovnány sorpční vlastnosti.

Mechanismus adsorpce olovnatých iontů na křídlatku byl zkoumán metodou infračervené spektroskopie na přístroji Nicolet 6700 (ThermoFisher Scientific, USA), metodou ATR na jednodrazovém diamantovém krystalu s parametry měření: rozlišení 4 cm⁻¹, 256 skenů a s apodizací Happ-Genzel. Pro měření byly použity nejvyšší body izoterm (sorbent po filtraci a promytí demineralizovanou vodou) a pro porovnání by připraven slepý vzorek se stejnými parametry přípravy jen bez Pb²⁺ iontů. U získaných spekter byla provedena korekce základní linie a normalizace.

3 Výsledky a diskuze

3.1 Charakterizace materiálu křídlatky

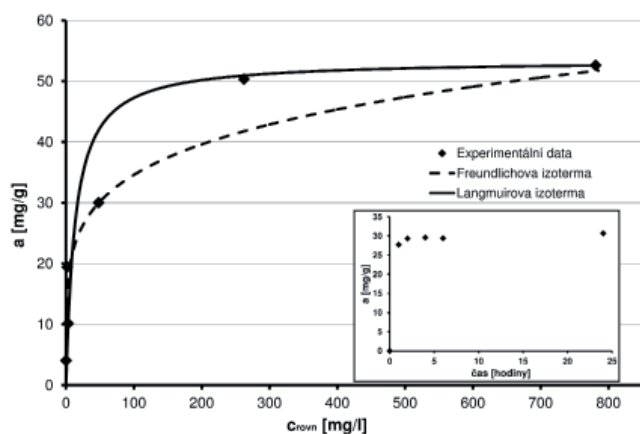


Obr. 1: Infračervená spektra vzorků křídlatky (1-5 pořadová čísla vzorků dezintegrované křídlatky).

Na obr. 1 jsou zobrazena infračervená spektra různých vzorků křídlatky (ozn. 1 - 5). Ze spekter vyplývá, že kvalitativní zastoupení jednotlivých funkčních skupin se u vzorků příliš neliší. Široký pás kolem 3317 cm⁻¹ lze přiřadit vibracím skupin s vazbami O-H případně N-H, např. povrchovým hydroxylovým skupinám, aminům nebo molekulární vodě. Dále se ve spektru vyskytují pásy valenčních vibrací vazeb C-H (2912 a 2847 cm⁻¹). Pás s vlnočtem 1741 cm⁻¹ náleží valenční vibraci vazby C=O pravděpodobně v esterech (vosky) příp. v ketonech. Pás kolem 1616 cm⁻¹ pak pravděpodobně náleží valenční vibraci C=C příp. C=N (např. v ligninu nebo v rostlinných barvivech) a deformační vibraci vazby N-H v primárních aminech. Deformační vibrace vazby N-H v sekundárních amidech se projevuje pásem kolem 1520 cm⁻¹. Pásky 1445 a 1374 cm⁻¹ pak náleží deformačním vibracím vazeb v -CH₂ a -CH₃ skupinách. Valenční vibrace vazby C-O v různých funkčních skupinách (alkoholy, estery, ethery) se projevují pásy v oblasti 1320 - 1000 cm⁻¹. Pás na vlnočtu 1024 cm⁻¹ pak lze přiřadit spřažené vibraci P-O-C v alkyfosfátech [17, 19]. Rozdíly v intenzitách pásů lze pozorovat především v oblasti 1750 - 1500 cm⁻¹ v ostatních oblastech se absorbance zjištěné pro jednotlivé vzorky křídlatky téměř neliší. Vibrace v tomto regionu reflektují pravděpodobně strukturu a složení strukturálních sloučenin obsahujících vázaný dusík nebo barviv. Lze tedy konstatovat, že sušená a mletá křídlatka je relativně homogenní a lze ji použít pro sorpční experimenty.

3.2 Adsorpční experimenty

Na vloženém grafu v obr. 2 lze sledovat průběh časové závislosti adsorpce olovnatých iontů na křídlatku. Z obrázku je zřejmé, že již po dvou hodinách kontaktu roztoku se sorbentem je dosaženo maxima adsorbovaného množství Pb²⁺ iontů. Následně ještě dochází ke změnám v hodnotách adsorbovaného množství, avšak tyto změny jsou již jen velmi malé. Aby bylo zaručeno dosažení rovnováhy při měření adsorpční izoterm, byl pro toto měření použit čas 24 hodin. Biosorpce olovnatých iontů na křídlatku je tedy z časového hlediska rychlá a je možné ji s výhodou využít k odstraňování olovnatých iontů z odpadních vod. K velmi podobnému závěru dospěli Zhou a kol. [17] při výzkumu biosorpce Pb²⁺ iontů na kapradinu *Cyclosorus interruptus*.



Obr. 2 Sorpční vlastnosti křídlatky – adsorpční izotermy a časová závislost sorpce (vložený graf).

Obr. 2 dále zobrazuje naměřenou adsorpční izotermu pro sorpci olovnatých iontů na křídlatku. Zobrazeny jsou experimentální body a jimi proložené průběhy modelových izoterm. Vypočtené parametry izoterm jsou uvedeny v tab. 1. Z vizuálního porovnání i z hodnot koeficientů determinace je zřejmé, že experimentálně získaná data odpovídají spíše průběhu Langmuirovy izoterm, dochází tedy k postupnému nasycení adsorpčních míst na povrchu křídlatky a na povrchu se vytváří jedna vrstva olovnatých iontů. Z parametrů Langmuirovy izoterm (tab. 1) vyplývá, že maximální adsorbované množství (sorpční kapacita) křídlatky vůči olovnatým iontům je 53,5 mg Pb/g křídlatky. Zhou a kol. [17] uvádějí pro jimi studovaný biosorbent (*Cyclosorus interruptus*) taktéž průběh Langmuirovy izoterm s maximálním adsorbovaným množstvím 46,2 mg/g. Lze tedy vyvodit, že obě rostliny mají podobné sorpční vlastnosti.

Pro adsorpci olovnatých iontů se velmi často používají různé druhy bentonitu. Pro srovnání byla naměřena adsorpční izoterma olovnatých iontů na přírodní bentonit. Parametry proložených modelových izoterm jsou uvedeny v tab. 1. I u bentonitu bylo zjištěno, že vhodnější je průběh Langmuirovy izoterm a maximální adsorbované množství bylo 117,6 mg Pb/g bentonitu. Sorpční kapacita bentonitu je tedy přibližně dvojnásobná oproti křídlatce. Bentonit se však řadí mezi neobnovitelné zdroje. Nižší sorpční kapacita křídlatky je tak kompenzována možností jejího snadného opakovaného získávání.

Tab. 1 Parametry modelových izoterm proložených experimentálními body

Materiál	Freundlichova izoterma			Langmuirova izoterma		
	k	n	R ²	a _m	b	R ²
Křídlatka	14,065	5,118	0,924	53,476	0,076	0,998
Bentonit	64,709	9,747	0,982	117,647	0,108	0,997

Mechanismus adsorpcce olovnatých iontů na křídlatku byl zkoumán porovnáním spekter materiálu po adsorpci a materiálu získaného slepým pokusem. Největší rozdíly ve spektrech byly zjištěny v oblasti 1750 – 1500 cm⁻¹. Pravděpodobně tedy dochází k interakci olovnatých iontů s násobnými vazbami (C=C, C=N) v molekulách obsažených v materiálu (lignin, barviva), případně s dalšími skupinami obsahujícími vázaný dusík. Mechanismem je pak pravděpodobně komplexace olovnatých iontů na násobné (π) vazby. K malým změnám dochází rovněž v oblasti vibrace karbonylové skupiny a valenčních vibrací –OH skupiny. Minoritním mechanismem pak tedy může být interakce olovnatých iontů s karboxylovými skupinami. Množství výše popsaných struktur v materiálu je omezené, což podporuje průběh izoterm dle Langmuirova modelu.

4 Závěr

Byla zkoumána možnost využití invazivní rostliny křídlatky jako biosorbentu pro odstraňování olovnatých iontů z odpadních vod. Bylo zjištěno, že materiál získaný z různých rostlin je strukturálně velmi podobný, nepatrné odlišnosti lze najít především v obsahu a struktuře molekul obsahujících aromatické struktury a vázaný dusík (lignin, rostlinná barviva).

Rovnováha adsorpcce olovnatých iontů na křídlatku se ustaluje velmi rychle, již po dvou hodinách je dosaženo maximálního adsorbovaného množství a toto množství se s další časem již příliš nemění. Biosorpcce olovnatých iontů na křídlatku probíhá dle Langmuirova modelu, pravděpodobně mechanismem komplexace na násobné (π) vazby obsažených molekul. Minoritně může docházet k interakci s karboxylovými skupinami. Adsorpční kapacita křídlatky činí 53,5 mg Pb/g biosorbentu. Sorpční kapacita křídlatky byla poloviční oproti použitému bentonitu.

Křídlatku je možné využít jako levný a obnovitelný biosorbent pro čištění odpadních vod obsahujících olovnaté ionty.

5 Poděkování

Autoři práce děkují za podporu v rámci projektu LO1208 "TEWEP" za finanční podpory MŠMT v rámci programu NPU I, projektu Institut environmentálních technologií, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0100, projektu Moravskoslezského kraje reg. č. 02679/2014/RRC a s podpoře studentského grantu SGS01/PřF/2015.

6 Literatura

- [1] HORÁK, Josef, Igor LINHART a Petr KLUSOŇ. *Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2004, 188 s. ISBN 80-708-0548-X.
- [2] PAVLOVSKÝ, J., HERECOVÁ, L., MÍČEK, D., VĚŽNÍKOVÁ, H., MUCHA, M., ŠTUDENTOVÁ, S., DOLEŽALOVÁ WEISSMANNOVÁ, H., KOBĚRSKÁ, Z., VASKOVÁ, I. Sorbenty na bázi jílu-huminová látka a jejich využití pro sorpci dichromanů. *SPEKTRUM*. 2011, **11**(1): 54-59. ISSN: 1211-6920.
- [3] *Inorganic and organic lead compounds*. Geneva: World Health Organization, 2006, xiii, 506 s. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. ISBN 92-832-1287-8.
- [4] List of classifications, Volumes 1–113. WORLD HEALTH ORGANIZATION. *International Agency for Research on Cancer (IARC)* [online]. 2015 [cit. 2015-09-16]. Dostupné z: http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php
- [5] YANG, Shitong, Donglin ZHAO, Hui ZHANG, Songsheng LU, Lei CHEN a Xianjin YU. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of Pb(II) in Na-bentonite suspensions. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, **183**(1-3): 632-640.
- [6] ZHANG, Hanbing, Zhangfa TONG, Tengyou WEI a Yankui TANG. Sorption characteristics of Pb(II) on alkaline Ca-bentonite. *Applied Clay Science*. 2012, (65-66): 21-23.
- [7] GLATSTEIN, Daniel A. a Franco M. FRANCISCA. Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu and Pb removal from water by adsorption in Na-bentonite. *Applied Clay Science*. 2015, (118): 61-67.
- [8] RANĐELOVIĆ, M., M. PURENOVIĆ, A. ZARUBICA, J. PURENOVIĆ, B. MATOVIĆ a M. MOMČILOVIĆ. Synthesis of composite by application of mixed Fe, Mg (hydr)oxides coatings onto bentonite – A use for the removal of Pb(II) from water. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, (199-200): 367-374.

- [9] WEISS, Z., KUŽVART M. *Jilové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 2005, 281 s. ISBN 80-246-0868-5.
- [10] WANG, Xiangxue, Dadong SHAO, Guangshun HOU, Xiangke WANG, Ahmed ALSAEDI a Bashir AHMAD. Uptake of Pb(II) and U(VI) ions from aqueous solutions by the ZSM-5 zeolite. *Journal of Molecular Liquids*. 2015, (207): 338-342.
- [11] SHAHEEN, Sabry Mohamed. Sorption and lability of cadmium and lead in different soils from Egypt and Greece. *Geoderma*. 2009, **153**(1-2): 61-68.
- [12] XIONG, Chunmei, Wei WANG, Fatang TAN, Fan LUO, Jianguo CHEN a Xueliao QIAO. Investigation on the efficiency and mechanism of Cd(II) and Pb(II) removal from aqueous solutions using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2015, (299): 664-674.
- [13] QI, Lifeng a Zirong XU. Lead sorption from aqueous solutions on chitosan nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2004, **251**(1-3): 183-190.
- [14] RIBEIRO, Rita F.L., Vitor C. SOARES, Letícia M. COSTA a Clésia C. NASCENTES. Production of activated carbon from biodiesel solid residues: An alternative for hazardous metal sorption from aqueous solution. *Journal of Environmental Management*. 2015, (162): 123-131.
- [15] TŪZŪN, İlhami, Gülay BAYRAMOĞLU, Emine YALÇIN, Gökben BAŞARAN, Gökçe ÇELİK a M. Yakup ARICA. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of Hg(II), Cd(II) and Pb(II) ions onto microalgae *Chlamydomonas reinhardtii*. *Journal of Environmental Management*. 2005, **77**(2): 85-92.
- [16] KAPOOR, Anoop, T. VIRARAGHAVAN a D. Roy CULLIMORE. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus niger*. *Bioresource Technology*. 1999, (70): 95-104.
- [17] ZHOU, Ke, Zhaoguang YANG, Yaochi LIU a Xiu KONG. Kinetics and equilibrium studies on biosorption of Pb(II) from aqueous solution by a novel biosorbent: *Cyclosorus interruptus*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015, **3**(3): 2219-2228.
- [18] BZDEGA, Katarzyna, Agnieszka JANIĄK, Sabina TARŁOWSKA, Marzena KUROWSKA, Barbara TOKARSKA-GUZIĄK a Iwona SZAREJKO. Unexpected genetic diversity of *Fallopia japonica* from Central Europe revealed after AFLP analysis. *Flora - Morphology, Distribution, Functional Ecology of Plants*. 2012, **207**(9): 636-645.
- [19] SOCRATES, George. *Infrared and raman characteristic group frequencies: tables and charts*. 3rd ed. West Sussex: John Wiley, 2007. ISBN 978-047-0093-078.

Odstranění ropných látek za pomoci laboratorně připraveného adsorpčního hada a druhotných surovin

The Removal of Oil Substances Using of Laboratory Prepared Absorption Booms and Secondary Raw Materials

Ing. Alexandr Trapl¹

doc. Ing. Silvie Heviánková, Ph.D.²

¹ HZS Moravskoslezského kraje

Výškovická 40, 700 30 Ostrava - Zábřeh

² VŠB - TU Ostrava, Hornicko-geologická fakulta

17. Listopadu 15, 708 33 Ostrava - Poruba

alexandr.trapl@seznam.cz

Abstrakt

Předložený článek se zabývá problematikou odstraňování ropných látek z vodní hladiny a pevného povrchu za pomoci procesu adsorpce s využitím druhotných surovin – popelů po spalování biomasy rostlinného původu a laboratorně připraveného sorpčního hada, jehož obal, tj. povrch hada je tvořen hydrofobní polypropylenovou textilií, náplň hada tvoří hydrofobní popel po spalování biomasy rostlinného původu s polyuretanovou pěnou a hydrofobizačním činidlem. Při experimentech byla sledována sorpční schopnost při odstraňování motorového oleje, motorové nafty, motorového benzínu a leteckého petroleje v objemu 10 l, při kterém se nejlépe osvědčil popel I. se spotřebou 3,78-4,46 kg. Tato spotřeba byla shodná se spotřebou komerčního sorbentu, což znamená snížení možných nákladů pro instituce využívající sorpční přípravky.

Klíčová slova

Ropné látky, sorbent, popel, polyuretan.

Abstract

The paper deals with the removal of oil substances from water surface and solid surface by means of adsorption making use of secondary raw materials – ash from plant biomass combustion. The waste material is used as one component to make laboratory sorption booms, the surface of which is made of hydrophobic polypropylene fabric. The filling is a hydrophobic ash from combusting plant biomass, polyurethane foam and hydrophobic agent. The experiments focused on the booms' sorption capacities during the removal of different oil substances, such as engine oil, diesel oil, motor petrol and jet fuel, in the volume of 10 l. The best results were obtained with ash No I. with the consumption of 3.78-4.46 kg. The consumption was identical to the consumption of commercially available sorbent, which brings reduced costs for institutions using sorption agents.

Keywords

Oil, sorbent, ash, polyurethane.

Úvod

Se stále rostoucími nároky lidské společnosti na těžbu a využití nerostných surovin pro průmyslová zařízení, energetické dodávky a dopravní infrastrukturu, roste i značné zatížení povrchových a podzemních vodních zdrojů, půdního fondu a ovzduší.

S těžbou a využíváním nerostných surovin je nevyhnutelně svázáno také snížení kvality vodních zdrojů a jejich možné znečištění jak částečného tak i trvalého charakteru z důvodu nadměrného využívání, tak i možných havárií. K nejčastějším

únikům látek ohrožující vodní zdroje a půdní fond jsou látky ropného původu, které také patří k hlavním znečišťujícím látkám.

V posledních desetiletích se setkáváme s únikem ropných produktů především v důsledku mimořádných událostí (havárií) a to jak neúmyslných tak záměrných. V souvislosti se zdoláváním mimořádných událostí se podílejí a jsou v praxi nasazovány také jednotky Hasičského záchranného sboru, které disponují prostředky na zdolávání mimořádných událostí a to i s možností nasazení sorpčních přípravků.

Tento článek se zabývá vhodností zvolení sorpčních přípravků pro odstranění ropných látek a jejich produktů z vodních zdrojů a půdního fondu.

Druhy sorpčních materiálů z hlediska výskytu, výroby a použití

Obecně, je sorpce zachycování složky kapalně nebo plynně směsi (adsorbátu) na povrchu tuhé fáze (adsorbentu). Při adsorpci se uplatňují tři druhy sil a o uplatnění rozhodující síly rozhoduje povaha adsorbentu, adsorbované látky (adsorbátu) i rozpouštědla (vody), ve které adsorpce probíhá. Podle povahy sil rozeznáváme tři základní typy adsorpce: fyzikální adsorpce, chemisorpce, iontová adsorpce. [1]

Sorpční materiály jsou takové materiály, které z povrchů materiálu nebo kapalin odstraňují kontaminant adsorpcí kapalně látky do porézní struktury adsorbentu. Pro odstranění kontaminantů procesem adsorpce využíváme tyto nejpoužívanější druhy sorbentů:

Jednoduché (přírodní) sorbenty – tyto sorbenty jsou používány pro hrubé odstranění ropných látek z půdy a vodní hladiny, nebo při nižších nárocích na vycištění odpadních vod. Jejich výhodou je snadná dostupnost a nízká cena. Mezi tyto sorbenty zahrnujeme půdy, rozsivkové zeminy, bentonit, různé druhy dřevěných pilin a kůry.

Sypké sorbenty – jsou vyráběny na bázi křemeliny, rašeliny, celulózy, polyuretanu, aglomerovaných uhlíkatých částic a perlitu. Sorbenty jsou hydrofobně upravovány.

Textilní sorbenty – jsou nejčastěji vyrobeny z aktivovaného polypropylenu a polyetyleny. Vyráběny jsou ve formě netkaných textilií v různých tvarech např. ve tvaru hadů, rohoží, koberec, polštářů nebo vlákněných útvarů.

Sorbenty z druhotných surovin

Uhelný prach, škvára, popel, popílek, recyklovaná celulóza, polyuretan aj. jsou využívány jako druhotné suroviny.

Škvára, popel, popílek jsou odpady z tepelných procesů. Výhodou sorbentů na této bázi jsou nízké pořizovací náklady, nevýhodou oproti některým sorbentům je nižší sorpční účinnost. Popílků se využívá převážně u čištění fenolových odpadních vod. Odpadní voda se smísí s popílkem, který se poté odstraní usazením. Popel, popílek a škvára se po využití adsorpční kapacity neregenerují, ale skládkují se. Popel a polyuretan jako druhotné suroviny jsou využívány pro svou adsorpční schopnost srovnatelnou např. s rašelinou k odstraňování ropných látek z vod a půdy.

Složení testovaných druhotných surovin

Vzhledem k předloženému článku zaměřenému na druhotné suroviny byl testován popel I. – tvořený popelem po

spalování biomasy rostlinného původu, polyuretanovou pěnou a hydrofobizačním činidlem [4, 5], (testovaný popel I. byl vyvinut na Institutu environmentálního inženýrství, HGF, VŠB-TU Ostrava [6]), který je rovněž náplní testovaného sorpčního hada I., popel II.a, b – sypký popel pocházející ze spalování biomasy rostlinného původu na roštovém ohništi, který je rovněž náplní testovaného sorpčního hada II.a, b, sypký popel III.a, b – popel pocházející ze spalování biomasy rostlinného původu na ohništi systému IGNIFLUID z teplárny Veolia Energie ČR, a.s. Krnov, který je rovněž náplní testovaného sorpčního hada III.a, b a rašelinový sorbent k porovnání sorpčních kapacit. Dané druhy popelů jsou pro výzkum a možné porovnání rozděleny, část je ponechána bez hydrofobní úpravy (a) a část prošla hydrofobní úpravou (b).

Odstranění ropných látek testovanými druhotnými surovinami

U testovaných druhotných surovin došlo k matematickému stanovení sorpční kapacity dle postupu normy ASTM F726-06, k sledování sorpčních kapacit v laboratorních podmínkách na pevném povrchu a vodní hladině s ověřením kinetiky adsorpce a adsorpční rovnováhy u testovaného popela I. a sorpčního hada I., porovnání a stanovení spotřeby popelů při simulovaném úniku ropných produktů na pevném povrchu a poloprovozní ověření aplikace sorpčního hada I. na pevném povrchu a vodní hladině.

Porovnání testovaných popelů při simulovaném úniku ropných produktů

Porovnání testovaných popelů a rašeliny bylo provedeno ve spolupráci s jednotkou Hasičského záchranného sboru Moravskoslezského kraje, ze stanice IVC Slezská Ostrava, v areálu této stanice na asfaltovém povrchu. Teplota vzduchu 25 °C, teplota asfaltového povrchu 28 °C.

Pro nasimulování úniku ropných produktů byl použit rašelinový sorbent, popel I., popel II.a, III.a. Srovnávání bylo provedeno standardně, používaným postupem jednotek v praxi a simulováno do reálných podmínek mimořádných událostí.

Na vyznačený prostor byl aplikován motorový olej o objemu 10 l ($m = 7,76$ kg). Poté byl zasypáván testovanými popely a rašelinou. Po nasorbování a vyčištění „do sucha“ byla stanovena hmotnost použitých popelů a rašeliny. Stejný postup byl uplatněn i při sorpci motorové nafty o objemu 10 l ($m = 8,16$ kg), motorového benzínu o objemu 10 l ($m = 7,26$ kg) a petroleje o objemu 10 l ($m = 7,87$ kg). Výsledky jsou uvedeny v tab. 1. Na obr. 1-4 jsou fotografie aplikace testovaných popelů a rašeliny

Tab. 1 Spotřeba popelů a rašeliny při odstraňování ropných produktů

Ropný produkt	Spotřeba rašelinového sor. [kg]	Spotřeba popela I. [kg]	Spotřeba popela II.a [kg]	Spotřeba popela III.a [kg]
Motorový olej 10 l ($m = 7,76$ kg)	3,41	3,78	7,11	5,92
Motorová nafta 10 l ($m = 8,16$ kg)	3,63	3,99	8,38	6,58
Motorový benzín 10 l ($m = 7,26$ kg)	3,45	3,88	6,23	5,83
Letecký petrolej 10 l ($m = 7,87$ kg)	3,83	4,46	7,40	7,23



Obr. 1-2 Aplikace testovaných popelů a rašeliny na ropné produkty



Obr. 3-4 Odstraňování ropných produktů a stanovení spotřeby test. popelů a rašeliny

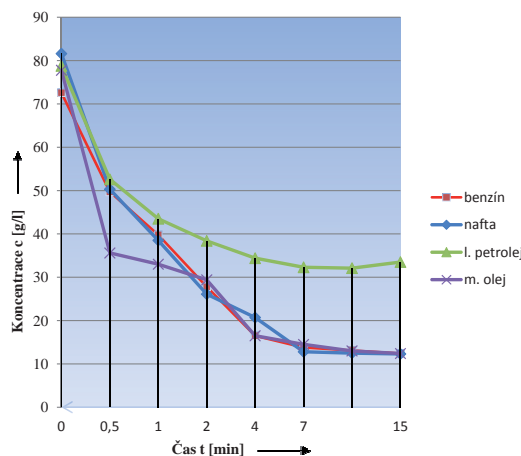
Ověření kinetiky adsorpce a adsorpční rovnováhy u testovaného popela I.

Kinetika adsorpce vyjadřuje časový průběh odstraňování rozpuštěné látky z kapalně fáze ve tvaru $c=f(t)$ při styku jejího roztoku s pevným adsorbentem.

Rychlost odstraňování rozpuštěné látky, tj. kinetika adsorpce závisí na rychlostech dílčích, po sobě jdoucích kroků, které se na procesu adsorpce podílejí.

Pracovní postup

V plastové nádobě 40 x 30 cm, ve které se nacházelo 3000 ml H_2O o teplotě 20-21 °C a pH 7,1 byly postupně přivedeny dané druhy ropných produktů. Sledované látky byly motorový olej, motorová nafta, motorový benzín a letecký petrolej o počáteční koncentraci $c_0 = 100$ ml a následně byl aplikován (adsorbent) popel I. v testovaném množství $a = 20$ g. Popel byl aktivně promícháván s ropnými produkty. V daném časovém intervalu se odebíraly vzorky popela I. a provádělo se odvážení naadsorbovaného popela I., při kterém se snižovala koncentrace sledovaných látek v roztoku, která se následně vytýčila přepočtem z naadsorbovaného množství popela I. Po určité době cca 15 min. se hodnota koncentrace sledovaných látek neměnila, tato hodnota je tedy považována za rovnovážnou koncentraci c_m viz graf 1.



Graf 1 Časová závislost koncentrace c_m ropných produktů na tes. popelu I.

Poloprovodní ověření aplikace sorpčního hada I.

Při poloprovodním ověření, byl testován had I. a to na pevném povrchu a vodní hladině z důvodu největší sorpční kapacity, která byla již prokázána při výpočtovém stanovení sorpční kapacity dle normy ASTM F726-06 a při testování sorpčních kapacit v laboratorních podmínkách.

Při poloprovodním ověření sorpčního hada I. byl použit sorpční had I. o váze 300 g a váze 120 g (pro dokončení a upřesnění sorpčního procesu a matematického stanovení nasorbovaných ropných produktů), pro možné porovnání sorpčních kapacit – komerční sorpční had o váze 300 g, sypká hydrofobní rašelina a hydrofobní sorbent na bázi polyuretanové pěny.

Teplota vzduchu byla 35 °C a teplota pevného povrchu (asfalt) 41 °C. Při vlastním poloprovodním ověření byl pevný povrch suchý, poté byl zkropen vodou pro simulaci deště.

Při vlastním poloprovodním ověření proběhlo také subjektivní hodnocení testovaných hadů II.a, III.a, na pevném povrchu a testovaných hadů II.b, III.b, na vodní hladině a srovnání s běžně komerčně dostupným hydrofobním sorpčním hadem.

Testování sorpčních hadů bylo provedeno standardně, používaným postupem jednotek v praxi a simulován do reálných podmínek mimořádných událostí.

Na vyznačený pevný povrch byl nasimulován únik motorového oleje o objemu 5 l ($m = 3,88$ kg) na ploše cca 3 m². Poté byl aplikován sorpční had I. Po nasorbování a „vyčištění do sucha“ byla stanovena hmotnost použitého hada I. Stejný postup byl uplatněn i při sorpci motorové nafty o objemu 5 l ($m = 4,08$ kg) na ploše cca 3 m², motorového benzínu o objemu 5 l ($m = 3,63$ kg) na ploše cca 3 m² a petroleje o objemu 5 l ($m = 3,93$ kg) na ploše cca 3 m². Po nasorbování základního objemu 5 l ropných produktů sorpčními hady I., byly postupně dávkovány ropné produkty, až do plného nasorbování sorpčních hadů I. Výsledky jsou uvedeny v tab. 2. Na obrázku 5-6 jsou fotografie aplikace laboratorně připraveného sorpčního hada I. s průběhem poloprovodní zkoušky na pevném povrchu.

Tab. 2 Množství nasorbovaných ropných produktů z pevného povrchu

Množství nasorbovaných ropných produktů z pevného povrchu	Motorový olej	Motorová nafta	Motorový benzín	Letecký petrolej
Testovaný sorpční had I. (300 g)	855 ml/ 665 g	1131 ml/ 920 g	1332 ml/ 895 g	1097 ml/ 865 g
Komerční had (300 g)	925 ml/ 720 g	1194 ml/ 975 g	1315 ml/ 955 g	1117 ml/ 880 g
Rašelina (300 g)	945 ml/ 735 g	943 ml/ 770 g	1033 ml/ 750 g	901 ml/ 710 g
Sorbent na bázi polyuretanové pěny (300 g)	700 ml/ 545 g	698 ml/ 570 g	915 ml/ 655 g	780 ml/ 615 g



Obr. 5-6 Simulování úniku ropných produktů (m. olej, l. petrolej) na pevný povrch

Pro odstranění ropných produktů z vodní hladiny byly použity nádrže o objemu 2000 l H₂O do kterých byly přidány ropné produkty, motorový olej o objemu 1,5 l ($m = 1,16$ kg) a poté byl aplikován sorpční had I. Stejný postup byl uplatněn i při sorpci motorové nafty o objemu 1,5 l ($m = 1,22$ kg), motorového benzínu o objemu 1,5 l ($m = 1,08$ kg) a petroleje o objemu 1,5 l ($m = 1,18$ kg). Po nasorbování základního objemu 1,5 l ropných produktů sorpčními hady I., byly postupně dávkovány ropné produkty, až do plného nasorbování sorpčních hadů I. Výsledky jsou uvedeny v tab. 3. Na obrázku 7-8 jsou fotografie s průběhem poloprovodní zkoušky a aplikací laboratorně připravených sorpčních hadů I. na vodní hladině.

Tab. 3 Množství nasorbovaných ropných produktů z vodní hladiny

Množství nasorbovaných ropných produktů z vodní hladiny	Motorový olej	Motorová nafta	Motorový benzín	Letecký petrolej
Testovaný sorpční had I. (300 g)	508 ml/ 395 g*	833 ml/ 680 g	936 ml/ 680 g	806 ml/ 635 g
Komerční sorpční had (300 g)	625 ml/ 485 g**	906 ml/ 740 g	1046 ml/ 760 g	894 ml/ 705 g
Rašelina (300 g)	875 ml/ 680 g	894 ml/ 730 g	998 ml/ 725 g	882 ml/ 695 g
Sorbent na bázi polyuretanové pěny (300 g)	720 ml/ 560 g	753 ml/ 615 g	736 ml/ 535 g	723 ml/ 570 g

Pozn.:

*nasorbování pouze ½ sorpčního hada I.

**nasorbování pouze ½ komerčního sorpčního hada

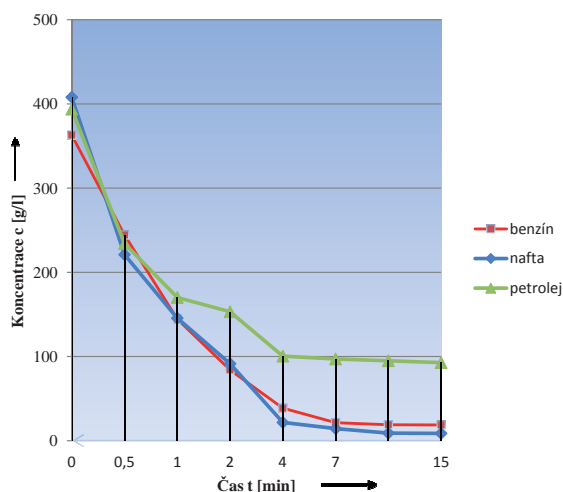


Obr. 7-8 Průběh poloprovodní zkoušky s aplikací laboratorně připravených sorpčních hadů I. z vodní hladiny

Ověření kinetiky adsorpce a adsorpční rovnováhy u testovaného sorpčního hada I.

Pracovní postup

V plastové nádobě 40 x 30 cm, ve které se nacházelo 3000 ml H₂O o teplotě 20-21 °C a pH 7,1 byly postupně přivedeny dané druhy ropných produktů. Sledované látky byly motorová nafta, motorový benzín a letecký petrolej o počáteční koncentraci $c_0 = 500$ ml a následně byl aplikován sorpční had I. v testovaném množství 120,5 g (textilní sorbent 8 g + sypký sorbent Popel I. 112,5 g). V daném časovém intervalu se provádělo odvážení naadsorbovaného hada I., při kterém se snižovala koncentrace sledovaných látek v roztoku, která se následně vytýčila přepočtem z naadsorbovaného množství hada I. Po určité době cca 15 min se hodnota koncentrace sledovaných látek neměnila, tato hodnota je tedy považována za rovnovážnou koncentraci c_r . Klesající hodnoty koncentrací s vyznačenou rovnovážnou koncentrací c_r jsou vyznačeny v grafu 2.



Graf 2 Časová závislost koncentrace c_m ropných produktů na tes. sorpčním hadu I.

Závěr

Tento článek se zabývá vhodností využití a zvolení druhotných surovin – sorpčních přípravků v podobě testovaných popelů a sorpčních hadů při odstraňování všech tříd ropných produktů (motorového oleje, motorové nafty, motorového benzínu a leteckého petroleje) z vody a pevného povrchu v procesu sorpce. Porovnáním testovaných popelů lze konstatovat, že spotřeba popelů a komerčního sorbentu rašeliny, se při simulovaném úniku ropných produktů přibližně shodovala s výsledky laboratorního testování a se sorpční kapacitou dle normy ASTM F726-06 Oil adsorbency_m. Použití popelů I. jako sorbentu druhotných surovin se jeví jako vhodné k odstraňování všech tříd ropných produktů se spotřebou na pevném povrchu od 3,78 do 4,46 kg na 10 l ropných produktů a srovnatelné svou sorpční kapacitou a vlastnostmi s rašelinovým sorbentem jak na pevném povrchu tak vodní hladině. Pro hrubé odstranění ropných produktů z pevného povrchu, lze využít jako jednoduchého sorbentu také popel III.a. Jeho výhodou je snadná dostupnost a minimální cena.

Při testování sorpčních hadů se ukázal sorpční had I. jako plnohodnotný, srovnatelný svou sorpční kapacitou a vlastnostmi s komerčními sorpčními hady a syvkými sorbenty. Výhodou sorpčního hadu I. (300 g) při odstraňování motorové nafty, motorového benzínu a leteckého petroleje se ukázala jeho sorpční kapacita (na pevném povrchu od 1097 do 1332 ml), která byla vyšší v porovnání s běžným hydrofobním sorbentem na bázi polyuretanové pěny a přibližně stejná s komerčním sorpčním hadem a syvkou rašelinou. Jako nespornou výhodou sorpčního hadu I. se ukázalo okamžité odstranění při naadsorbování, což převážně platí u odstraňování z vodní hladiny, u syvkých sorbentů je toto odstranění velmi složité a to převážně v praxi na nestojatých vodních hladinách, na pevném povrchu je to pak stálost sorbentu jako celku. Nevýhodou sorpčního hadu I. oproti syvkým sorbentům je v rychlosti samotné sorpce a to jak na pevném povrchu tak vodní hladině. Jako problematické se jeví u sorpčního hadu I. odstranění motorového oleje z vodní hladiny, při kterém nedochází k plnému naadsorbování hada, výhodou může být využití hadu I. jako nouzové norné stěny sloužící k ohraničení, zadržení a k zamezení odplavování motorového oleje, popř. nasorbovaných syvkých sorbentů. Pro odstranění motorového oleje se nejlépe osvědčil samotný textilní sorbent, jeho využití je, ale limitováno nákladnou pořizovací cenou.

References

- [1] DOHÁNYOS, M., KOLLER, J., STRNADOVÁ, N.: *Čištění odpadních vod*. Vydavatelství VŠCHT, 1998. 177 s. ISBN 80-7080-316-9.
- [2] MALÝ, J., HLAVÍNEK, P.: *Čištění průmyslových odpadních vod*. 1. vyd. Vydavatelství NOEL 2000 s.r.o. Brno, 1996. 255 s. ISBN 80-86020-05-3.
- [3] MALÝ, J., MALÁ J.: *Chemie a technologie vody*. Vydavatelství ARDEC s.r.o. Brno, 2006. 329 s. ISBN 80-86020-50-9.
- [4] DOMBROW, B.: *Polyurethanes*. 1st edition. Prague: SNTL, 1961. 136 pp. (in Czech).
- [5] Polyurethane [online]. [Accessed on 2011-02-04]. Available from <<http://www.sittech.cz/plasty/polyuretan.htm>>. (in Czech).
- [6] Heviánková, S., Bestová, I., Daxner, J., Václavík, V.: *Sorbent s kombinovaným účinkem pro fixaci znečišťujících látek z pevných povrchů a vodní hladiny na bázi polyuretanové pěny 2011*. Patent no. 303549 (in Czech).

Bezpečnost zásobníků na bioplyn

The Safety of Biogas Gasholders

Ing. Petr Trávníček, Ph.D.¹

Ing. Luboš Kotek, Ph.D.²

Ing. Bc. Petr Junga, Ph.D.¹

doc. Ing. Tomáš Vítěz, Ph.D.¹

¹ Mendelova univerzita v Brně, Agronomická fakulta
Zemědělská 1, 613 00 Brno

² Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství
Technická 2896/2, 616 69 Brno
petr.travnicek@mendelu.cz, petr.junga@mendelu.cz,
tomas.vitez@mendelu.cz, kotek.l@fme.vutbr.cz.

Abstrakt

Príspevek se zaměřuje na bezpečnost zásobníků bioplynu. V první části jsou vymezeny konstrukční typy zásobníků, které se využívají na bioplynových stanicích. Další část shrnuje nejčastější příčiny havárií na zásobnících plynných a kapalných uhlovodíků a uvádí je do souvislosti s havarijními situacemi na bioplynových stanicích. Poslední část upozorňuje na základní bezpečnostní zařízení, jimiž musí být tyto zásobníky vybaveny.

Klíčová slova

Bioplyn, bezpečnost, zásobník.

Abstract

The work is focused on safety of biogas gasholder. In the first part design types of gasholder utilizing on biogas stations are defined. The next part of work summarizes the most common causes of accidents on gasholders of gaseous and liquid hydrocarbons. These causes are given to relationship with emergency situations on biogas plants. The last part warns on elementary safety barriers, which must be included in gear of a gasholder.

Keywords

Biogas, safety, gasholder.

Úvod

Bioplynová stanice je technologie, která se skládá z několika základních prvků: typicky z příjmu vstupních surovin, fermentorů, dofermentorů a také ze skladu fermentačního zbytku, z plynového hospodářství vč. zásobníků, z hořáku zbytkového plynu a kogenerační jednotky.

Bioplyn produkovaný při procesu anaerobní fermentace má dvě základní nebezpečné vlastnosti, a to hořlavost (díky obsahu CH_4) a také toxicitu (vlivem obsahu CO_2 a H_2S). Při mimořádné události na některých z uvedených prvků může obecně dojít ke třem scénářům:

1. deflagrace bioplynu,
2. otrava bioplynem,
3. poškození životního prostředí vlivem úniku tekutého materiálu.

V současné době je na území České republiky v provozu celkem 554 bioplynových stanic [1], v Německu dosahuje jejich počet hodnoty až 9 000 (pro rok 2014) [2]. V Evropě jich je v provozu přibližně 14 000. Otázka bezpečnosti provozu tak vysokého počtu zařízení si proto bezesporu zaslouží naši pozornost.

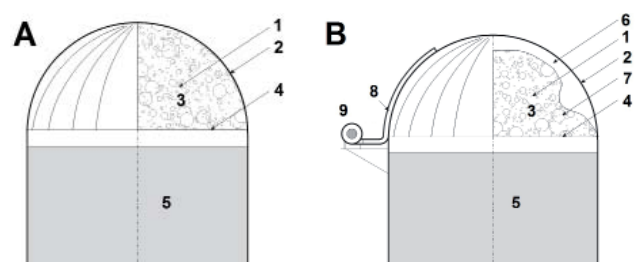
Príspevek se věnuje především problematice bezpečnosti zásobníků (plynojemů) používaných na bioplynových stanicích. V případě mimořádné události na zásobníku a při následném úniku bioplynu do okolí hrozí především deflagrace nebo otrava bioplynem.

Konstrukce zásobníků bioplynu

K dispozici jsou dnes různé typy zásobníků bioplynu, přičemž správný výběr a dimenzování zásobníkového systému významně přispívá k účinnosti a bezpečnosti zařízení. Mezi rozhodující kritéria pro volbu konstrukčního řešení patří pracovní tlak, skladovací objem, vnější zatížení a počet a velikost nádrží. Zásobníky bioplynu mohou být provozovány jako nízkotlaké (přetlak do 5 kPa) nebo vysokotlaké (přetlak 5–400 kPa). V každém případě ale musí být plynotěsné, odolné vůči UV záření, teplotním změnám a vlivu počasí. Objem zásobníků závisí na produkci bioplynu v bioplynové stanici a může dosahovat až 16 000 m³.

V Evropě se pro konstrukci zásobníků na bioplyn využívá v zásadě dvou základních řešení: integrovaný zásobník nebo samostatně stojící zásobník. Zásobník je ve většině případů tvořen jednovrstvou nebo dvouvrstvou polyesterovou membránou, jež je z obou stran pokryta vrstveným PVC. Někteří výrobci nabízejí i membránu třívrstvou.

Integrovaný zásobník bioplynu je nejjednodušším a velmi rozšířeným řešením. Zásobník se v tomto případě nachází na vrcholu fermentoru. Membrána je chráněna proti pádu do substrátu pomocí popruhů nebo pomocí dřevěného stropu, který je umístěn nad hladinou substrátu ve fermentoru. Před nadměrným přetlakem zásobník chrání kapalinová pojistka. Provedení integrovaného zásobníku jednomembránového a dvoumembránového je znázorněno na obrázku 1.



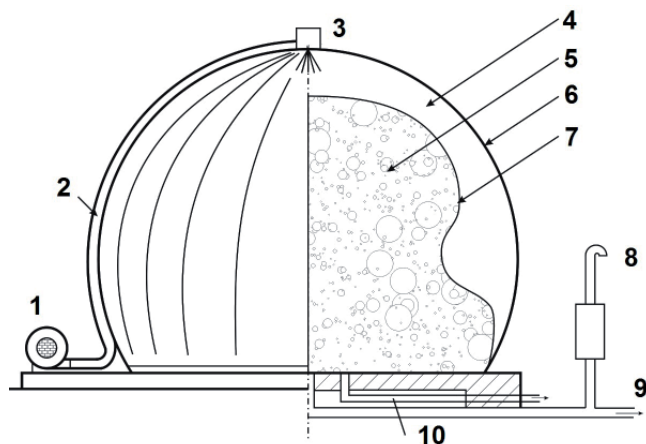
Obr. 1 Schéma jednomembránového (A) a dvoumembránového (B) integrovaného zásobníku bioplynu

1 – plynový prostor, 2 – vnější membrána, 3 – bioplyn, 4 – popruhy, strop, 5 – fermentovaný materiál, 6 – vzduchový prostor, 7 – vnitřní membrána, 8 – přívod vzduchu, 9 – ventilátor

Dvoumembránový zásobník bioplynu je tvořen vnější ochrannou membránou a vnitřní membránou, která slouží jako kryt fermentoru. Tlak bioplynu v zásobníku je regulován pomocí vzduchu, který je mezi obě membrány vháněn ventilátorem. Tento vzduch plní dvě funkce: jednak udržuje přetlak bioplynu a jednak drží neměnný tvar vnější membrány. Stabilní tvar zásobníku totiž významně přispívá ke snížení komplikací v případě nepříznivých povětrnostních podmínek (sníh a vítr). Měření hladiny naplnění zásobníku je zabezpečeno ultrazvukovým snímačem umístěným na vrcholu vzduchového prostoru. Před nadměrným přetlakem je zásobník chráněn kapalinovou pojistkou. Fermentory jsou také osazeny tlakovým regulačním ventilem.

Samostatně stojící kulové zásobníky bioplynu jsou tvořeny vnější, vnitřní a podlahovou membránou, které jsou kotevním prstencem upevněny k železobetonové základové desce. Podlahová membrána utěsňuje plynový prostor vůči železobetonovému základu. Vnější membrána má tvar kulového vrchlíku a je napínána přetlakem vzduchu z podpůrného ventilátoru. Pohyblivá vnitřní membrána vytváří s podlahovou membránou proměnný plynový

prostor a společně s napnutou vnější membránou tlakový regulační prostor. Podpurný ventilátor připojený vzduchovou hadicí k vnější membráně vyvolává tlakem vzduchu na vnitřní membránu potřebný přetlak bioplynu. Před nadměrným přetlakem je zásobník chráněn kapalinovou pojistkou. Je-li produkce plynu vyšší než spotřeba, zvětšuje se objem plynového prostoru na úkor tlakového regulačního prostoru a naopak. Přetlak v plynové soustavě je dán tlakem, který vytváří podpurný ventilátor. Pro kontrolu naplnění zásobníku bioplynu slouží ultrazvukový snímač polohy vnitřní membrány. Samostatně stojící zásobník je uveden na obrázku 2.



Obr. 2 Samostatně stojící kulový zásobník bioplynu
1 – ventilátor, 2 – tlaková hadice, 3 – ultrazvukový snímač naplnění, 4 – vzduchový prostor, 5 – plynový prostor, 6 – vnější membrána, 7 – vnitřní membrána, 8 – kapalinová pojistka, 9 – odvod bioplynu, 10 – odvod kondenzátu

Dalším řešením skladování bioplynu mohou být plynové vaky, které jsou zavěšeny na ocelové konstrukci. Ty pak mají ve své čelní stěně připojena potrubí pro přívod a odvod bioplynu. V nejnižším místě vaku je vývod kondenzátu. V horní části jsou umístěna vhodná závaží napomáhající vyprazdňování vaku. Pro ochranu zásobníku před nepřipustným přetlakem musí být přívodní potrubí opatřeno kapalinovou pojistkou. Vak na bioplyn se obvykle umísťuje do přístřešku, který ho chrání před povětrnostními vlivy a mechanickým poškozením, nebo bývá zavěšen přímo v objektu bioplynové stanice.

Bioplyn může být skladován také v ocelových atmosférických zásobnících. Tento druh zásobníků je využíván především na bioplynových stanicích umístěných na čistírnách odpadních vod.

Bezpečnost zásobníků na bioplyn

V současné době nejsou k dispozici data, jež by se vztahovala přímo k haváriím na zásobnících bioplynových stanic. Pro účely bezpečnostní analýzy těchto zařízení lze však využít data z rozboru nehod, které se udály na zásobnících v rafinériích a chemickém průmyslu. V tomto ohledu je zajímavá práce Jamese Changa, která mapuje celkem 242 havárií zásobníků, které se odehrály během 40 let [3]. Chang uvádí následující příčiny havárií na zásobnících:

- blesk,
- chyba údržby,
- provozní chyba,
- sabotáž,
- selhání zařízení,
- trhlina a následné prasknutí,
- statická elektřina,
- otevřený oheň,
- přírodní pohromy,
- neřízená reakce.

Blesk

Obecně platí, že úder blesku patří mezi nejčastější příčiny havárií na zásobnících. Například podle studie J. Changa bylo celkem 33 % havárií na zásobnících způsobeno bleskem, čímž blesk zaujal první místo mezi všemi příčinami sledovaných havárií [3]. Ochrana zásobníků před bleskem patří tedy mezi základní bezpečnostní požadavky. Je řešena buď pomocí jimače Franklinova typu, nebo jimače ESE (Early Streamer Emission – urychlené vyvolání vstřičného výboje).

Havárie na zásobníku bioplynu způsobená atmosférickým výbojem se v České republice odehrála například v roce 2011. Vlivem fyzikálního účinku blesku vznikl požár a následně nastal dílčí výbuch na technologickém zařízení. Incident se obešel bez obětí na lidských životech, hmotná škoda činila 5 000 000 Kč [4]. Při havárii došlo k protržení membrány integrovaného zásobníku a k následnému pádu do fermentovaného materiálu. Konstrukce fermentoru byla železobetonová, ke zjevnému poškození železobetonového fermentoru při havárii nedošlo.

Zajímavostí při této havárii bylo, že bioplynová stanice byla vybavena jimačem ESE. Je nutno podotknout, že některé studie poukazují na fakt, že aktivní jimače ESE nemají oproti klasickému jimači Franklinova typu vyšší účinnost [4], [5]. Z tohoto důvodu se požadavky některých státních orgánů na instalace aktivních jimačů, které jsou několikanásobně dražší nežli jimače Franklinova typu, zdají být poněkud diskutabilní.

Chyba údržby

Chyba údržby je druhou nejčastější příčinou požáru či exploze na bioplynových zásobnících. Pochybení údržby je přičítáno přibližně 13 % ze sledovaných havárií [3]. K iniciaci dochází při svařování, při tvorbě tepla v důsledku mechanického tření nebo při elektrickém jiskření.

K výbuchu zbytkového bioplynu při svařovacích operacích došlo roku 1997 v Itálii. Jednalo se o tragickou událost, při níž zemřeli dva lidé a jeden člověk byl zraněn [6]. Tragédie se odehrála na bioplynové stanici umístěné na čistírně odpadních vod při údržbě v betonovém silu reaktoru. Svařečské práce měly v roce 2009 na svědomí explozi bioplynu také v Německu [7]. Téhož roku došlo při neopatrném sváření k masivní explozi i v Indii, kde zemřeli čtyři lidé a tři byli zraněni [6].

Provozní chyby

Mezi provozní chyby lze řadit například přeplnění zásobníku nebo jeho přetlakování. Většina zásobníků na bioplyn je provozována v nízkotlakém režimu (do přetlaku 5 kPa). Zásobníky jsou osazeny ultrazvukovým snímačem naplnění a chráněny kapalinovou pojistkou. Dvoumembranové zásobníky jsou navíc osazeny také tlakovým regulačním ventilem. Z dostupných zdrojů není známa situace, kdy by vlivem přetlakování zásobníku došlo k úniku bioplynu a následně iniciaci nebo k otravě personálu.

Sabotáž

Bioplynové stanice nejsou typickým cílem sabotáží nebo teroristických činů a útoky na ně jsou velmi nepravděpodobné. Určitě riziko úmyslného poškození či zapálení některých prvků plynového hospodářství zde však existuje. Z tohoto ohledu by měla být samozřejmostí vnější ochrana objektu (např. oplocení).

Selhání zařízení

Zásobníky bioplynových stanic obsahují hned několik zařízení, při jejichž selhání může dojít k mimořádnému provoznímu stavu. Jedná se například o ventilátor, regulační tlakový ventil, případně kapalinovou pojistku. Z dostupných dat ovšem není znám případ, kdy by vlivem selhání technického zařízení na zásobníku bioplynové stanice došlo k hoření nebo k explozi bioplynu.

Trhlina a následné prasknutí

Trhliny se mohou vyskytnout především ve svařovaných částech zásobníků nebo na zkorodovaných místech. Vliv na pevnost mohou mít i skryté vady použitého materiálu. V České republice, potažmo v Evropě, je většina bioplynových stanic ve stáří do 20 let. Pravděpodobnost, že dojde k úniku bioplynu z výše uvedených příčin, je tedy při běžném provozu relativně nízká. K poškození zásobníků (např. k jejich protřžení) dochází spíše působením vnějších vlivů či z mechanických příčin (vlivem extrémních povětrnostních podmínek nebo např. při neopatrné jízdě s manipulační technikou).

Statická elektřina

Minimální iniciační energie čistého metanu činí 0,33 mJ, pro srovnání minimální iniciační energie propanu je 0,30 mJ a acetyleny 0,030 mJ [8]. Koncentrace bioplynu v metanu je u různých typů bioplynových stanic variabilní a pohybuje se přibližně v rozmezí 45–60 %, zbytek plynu tvoří převážně inertní CO₂. Minimální iniciační energie této směsi bude tedy vyšší. Ke vznícení směsi vlivem elektrostatické elektřiny dochází nejčastěji při přepravě tekutin potrubím, kdy se může náboj kumulovat, nebo když jsou při přečerpávání používány nevhodné nástroje, apod. V dostupných datech nenacházíme případ, kdy by vlivem statické elektřiny došlo k iniciaci bioplynu a následnému zahoření nebo explozi.

Otevřený oheň

Dalším iniciátorem výbuchu může být otevřený oheň – například hořák zbytkového bioplynu nebo zapálená cigareta. Hořák zbytkového bioplynu inicioval výbušnou směs na bioplynové stanici například roku 1999 na čistírně odpadních vod umístěné v jedné francouzské papírně [6].

Přírodní pohromy

Podle zprávy JRC (Joint Research Centre) o snížení rizika přírodních katastrof na technologická zařízení v zemích Evropské unie [9] může být havárie obecně způsobena následujícími přírodními jevy (řazeno sestupně od nejčastějších po nejméně časté): blesk, povodně, nízké teploty, déšť, prudký vítr, sesuv půdy, vysoké teploty, zemětřesení. Havárie způsobená atmosférickým výbojem byla popsána výše. Povodněmi jsou ohroženy bioplynové stanice v blízkosti vodních toků, převážně tedy bioplynové stanice na čistírnách odpadních vod. S růstem extrémních klimatických projevů budou mít přírodní pohromy jako příčina havárií v analýze bezpečnosti bioplynových stanic do budoucna jistě vzrůstající význam.

Neřízená reakce

Bioplyn vzniká na základě biologických procesů organismů. Na rozdíl od reakcí, jež probíhají v chemických zařízeních, však nebývají biochemické procesy principiálně tak rychlé, aby mohlo dojít k prudkému vývinu tepla a následné explozi nebo zahoření bioplynu.

Bezpečnostní zařízení pro skladování bioplynu

V České republice se bezpečnostními prvky zásobníků bioplynových stanic zabývá technické doporučení TDG 983 02: Plynové hospodářství bioplynových stanic, které v roce 2013 vydal Český plynárenský svaz. Pro navrhování rozvodů surového bioplynu platí potom technická norma TPG 703 01, část IV: Plynovody bioplynu. Zásobníkům na bioplyn se také částečně věnuje technická norma ČSN 75 6415: Plynové hospodářství čistíren odpadních vod.

Výběr nejdůležitějších bezpečnostních prvků nebo opatření uvádíme níže:

Zajištění proti přetlaku a podtlaku

Každý sklad bioplynu musí být zajištěn pomocí pojistek proti

přetlaku a podtlaku. Pro tento účel se využívají kapalinové pojistky, mechanické pojistné klapky se závažím nebo průtržné membrány. Vyústění pojistek musí být umístěno mimo potenciální zdroje iniciace (nemůže tedy být například v blízkosti hořáku zbytkového bioplynu nebo v těsné blízkosti kogenerační jednotky) a zároveň tak, aby k němu byl snadný přístup. Stav hladiny kapaliny v pojistce je totiž třeba pravidelně kontrolovat pomocí stavoznaku a případně kapalinu doplňovat, a celou pojistku také pohodlně servisovat. Pojistný průtok musí být minimálně vyšší než měrný výkon bioplynové stanice. Pokud není kapalinová pojistka vyhřívána, musí být naplněna nemrznoucí směsí.

Pojistky proti podtlaku a přetlaku je třeba chápat jako koncový prvek, neboť volný únik metanu do ovzduší je z hlediska právních předpisů nežádoucí. Před spuštěním pojistky musí tedy zafungovat jiný způsob k zajištění snížení tlaku v zásobníku, např. hořák zbytkového bioplynu.

Hořák zbytkového bioplynu

Hořák zbytkového bioplynu je povinnou výbavou každé bioplynové stanice. Je ovšem žádoucí, aby dokázal spálit více než 100 % jejího měrného výkonu. Musí být také schopen spálit bioplyn v širokém rozmezí koncentrací metanu.

Hořák se umísťuje nejméně 15 m od objektů bioplynové stanice. Pokud nelze tento požadavek splnit nebo jestliže z technologického řešení bioplynové stanice vyplývá umístění hořáku na střeše objektu, je nutné tuto skutečnost posoudit v požárně bezpečnostním řešení stavby a doložit výpočet radiačního toku tepla. Je také vhodné, aby byl hořák osazen nezávislým dmýchadlem pro kvalitní hoření zbytkového bioplynu.

Bezpečnostní zařízení proti překročení maximálního objemu

Zásobníky musí být osazeny také pojistným prvkem, který již před dosažením maximálního možného objemu zásobníku nebo povoleného přetlaku zajistí odvod bioplynu – nejčastěji do hořáku zbytkového bioplynu. Musí být také zajištěno sledování stavu naplnění zásobníku.

Další bezpečnostní zařízení a opatření

- V případě použití membránových zásobníků musí být použitý materiál odolný proti UV záření, tlaku, teplotě (termofilní vs. mezofilní proces) a povětrnostním vlivům.
- Před uvedením do provozu musí být zásobník vždy podroben zkoušce těsnosti.
- Prostory, kde hrozí únik bioplynu (např. uzavřené prostory s vákem na uskladnění bioplynu), musí být odvětrávány. Velikosti otvorů pro odvětrávání podle německé organizace Sozialversicherung für Landwirtschaft, Forsten und Gartenbau (SVLFG) uvádí následující tabulka.

Tab. 1 Minimální velikosti otvorů pro přívod a odvod vzduchu [10]

Objem zásobníku	Velikost otvoru
do 100 m ³	700 cm ²
do 200 m ³	1000 cm ²
nad 200 m ³	2000 cm ²

- Pokud dojde k poruše v dodávce elektrické energie, musí dojít k bezpečnému odstavení zařízení.

Závěr

Výčet uvedených bezpečnostních opatření není vyčerpávající. Při návrhu a provozu zásobníku na bioplyn se vždy vychází z příslušných technických norem a právních předpisů, případně ze zkušeností projektantů a provozovatelů. Je také možné vyjít ze zkušeností z provozu a konstrukce zásobníků ostatních plynů uhlovodíků, byť vždy s vědomím specifík bioplynu, která jsou dána

jeho složením nebo fyzikálními vlastnostmi (kvůli svému složení může bioplyn například působit na některé prvky více korozivně než klasické plynné uhlovodíky jako metan, propan a další.).

Z hlediska bezpečnosti zásobníků na bioplyn je dále vhodné poučit se z havárií, které se udály v minulosti na zásobnících v chemickém nebo petrochemickém průmyslu, u nichž je historie záznamů dat o haváriích podstatně bohatší než v případě zásobníků bioplynových stanic.

Poděkování

Příprava tohoto článku byla podpořena v rámci programu specifického výzkumu č. FSI-S-14-2401 „Green production – Production machines and equipment“.

Reference:

- [1] Mapa bioplynových stanic. Dostupné z: <http://www.czba.cz/mapa-bioplynovych-stanic/>.
- [2] European biogas association: *EBA biogas report 2014*. Dostupné z: <http://european-biogas.eu/2014/12/16/4331/>
- [3] Chang, J., I., Lin, C., A.: Study of storage tank accidents, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 19, pp. 51–59, 2006, DOI: 10.1016/j.jlp.2005.05.015.
- [4] Kutáč, J., Martínek, Z., Mikeš, J.: *Mimořádná událost v areálu bioplynové stanice v Malšvicích*. Elektrotechnická praxe, 11, pp. 23–26, 2011.
- [5] Test report No. 43427: *The results of test of ESE & franklin terminals*. University of Manchester, Institut of Science and Technology. In Kutáč, J., Martínek, Z., Mikeš, J. *Mimořádná událost v areálu bioplynové stanice v Malšvicích*, Elektrotechnická praxe, 11, pp 23–26, 2011.
- [6] Development of Organic Waste Treatment Facilities, Phase 2: *Environmental Impact Assessment Report*. (2013). Dostupné z: http://www.epd.gov.hk/eia/register/report/eiareport/eia_2182013/EMAM/EMAM.pdf
- [7] Stehle, R. (2010).: *Biogasplant Riedlingen (South Germany). A Contribution to the clarification of the cause of the accident. 2010*. Dostupné z: http://arivem.free.fr/cariboost_files/Explosion_on_biogasplant.pdf.
- [8] Kondo, K., Takahashi, A., Tokuhashi, K. Calculation of minimum ignition energy of premixed gases, *Journal of Hazardous Materials A103*, pp. 11–23, 2003, DOI: 10.1016/S0304-3894(03)00226-7.
- [9] Krausmann, E. (2010). *Analysis of Natech risk reduction in EU Member States using a questionnaire survey*. JRC-IPSC. Luxembourg: Publications Office of the European Union ISBN 978-92-79-18927-2.
- [10] German Agricultural Occupational Health and Safety Agency. *Safety Rules for Biogas Systems* (2008). Dostupné z: http://www.biogaspro.com/assets/3rd_party/safety-rules-for-biogas-systems-2008.pdf
- [11] TDG 983 02. (2013) *Plynné hospodářství bioplynových stanic*. GAS, Praha.

Plán konferencí FBI a SPBI na rok 2016

XV. ročník OCHRANA OBYVATELSTVA - NEBEZPEČNÉ LÁTKY

3. - 4. 2. 2016

Odborný garant: doc. Dr. Ing. Michail Šenovský



XVI. ročník BEZPEČNOST A OCHRANA ZDRAVÍ PŘI PRÁCI

13. - 14. 4. 2016

Odborný garant: doc. Dr. Ing. Aleš Bernatík



XIV. ročník POŽÁRNÍ BEZPEČNOST STAVEBNÍCH OBJEKTŮ

28. 4. 2016

Odborní garanti: Ing. Petr Beběčák, Ph.D., doc. Ing. Miroslava Netopilová, CSc., Ing. Isabela Bradáčová, CSc.



XXV. ročník POŽÁRNÍ OCHRANA

21. - 22. 9. 2016

Odborní garanti: doc. Dr. Ing. Michail Šenovský, Ing. Petr Beběčák, Ph.D., doc. Dr. Ing. Miloš Kvarčák, doc. Ing. Vilém Adamec, Ph.D., doc. Ing. Petr Štroch, Ph.D., doc. Mgr. Ing. Radomír Ščurek, Ph.D., plk. Ing. Zdeněk Ráž, Ing. Jaroslav Dufek, doc. Ing. David Řehák, Ph.D.



FIRE SAFETY

18. - 20. 10. 2016

(požární bezpečnost jaderných elektráren)

Odborní garanti: doc. Dr. Ing. Michail Šenovský, Ing. Ján Kandráč, CSc.



Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství

Vám nabízí následující SW

bližší informace obdržíte na spbi@spbi.cz nebo na 597 322 970

Databáze Nebezpečné látky



Nebezpečné látky jsou databázovou aplikací obsahující základní údaje o víc jak 3500 nebezpečných látkách. Databáze obsahuje

- UN kód
- CAS číslo
- ES číslo
- indexové číslo
- identifikační čísla nebezpečnosti
- HAZCHEM kódy
- bezpečnostní značení
- R a S věty
- P TCH látek
- některé informace pro přepravu (dle ADR)
- výstražné symboly
- hodnocení nebezpečnosti látek dle Diamant
- ochrana před účinky nebezpečných látek pomocí ochranných obleků

Databáze Nebezpečné látky díky prostředí Microsoft Access umožňuje:

- rychlé prohledávání látek
- možnost kombinace prohledávacích kritérií (použití filtrů)
- tiskové sestavy
- transparentní systém číselníků

UN kód	název látky	CAS	ES číslo	Indexové číslo
3018	Acefat (ISO)	30560-19-1	250-241-2	015-079-00-7
2 1089	Acetaldehyd	75-07-0	200-836-8	605-003-00-6
3 3077	Acetamid	60-35-5	200-473-5	616-022-00-4
4	{5-[(8-Acetamido-3,6-disulfonato-2-	164058-22-4	413-590-3	611-063-00-4
5	1-(4-[3-Acetamido-4-[4'-(4-nitro-2-s	115099-55-3	404-250-5	611-014-00-7
6	3-(5-Acetamido-4-[4'-(4,6-bis[(3-di	115099-58-6	407-670-7	611-040-00-9
7	6-Acetamido-4-hydroxy-3-(4-[[2-(su		401-010-1	016-043-00-3
8 1715	Acetanhydrid	108-24-7	203-564-8	607-008-00-9
9 1993	Acetofenon	98-86-2	202-708-7	606-042-00-1
10 1090	Aceton	67-64-1	200-662-2	606-001-00-8
11 1648	Acetonitril	75-05-8	200-835-2	608-001-00-3
12	Směs:trans-(2R)-5-acetoxv-1,3-oxat	147027-04-1	411-660-8	607-369-00-2

K databázi lze dokoupit rozšiřující modul - **odhad slučitelnosti látek**. Tento modul umožňuje odhadnout, zda při styku různých nebezpečných látek je pravděpodobné, že dojde k nežádoucí reakci či ne.

Nebezpečné látky jsou určeny k provozu na pracovních stanicích s operačním systémem MS Windows XP (+ SP2) nebo vyšší. Ke svému provozu nevyžaduje přítomnost žádného dalšího softwarového produktu, ačkoliv některé funkce plně využijete spolu s MS Office 2007 (není součástí dodávky).