

ODSTRAŇOVÁNÍ AMONIAKU Z ODPADNÍCH PLYNŮ ADSORPCÍ NA ZEOLITECH A JEJICH NÁSLEDNÉ VYUŽITÍ V ZEMĚDĚLSTVÍ

LENKA MELENOVÁ^a, KAREL CIAHOTNÝ^a,
HANA JIRGLOVÁ^a, HELENA KUSÁ^b
a PAVEL RŮŽEK^b

^aÚstav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^bOdbor výživy rostlin, Výzkumný ústav rostlinné výroby, Drnovská 507, 161 06 Praha 6
e-mail: Lenka.Melenova@vscht.cz, Karel.Ciahotny@vscht.cz, ruzek@vurv.cz, kusa@vurv.cz

Došlo 13.7.02, přepracováno 25.11.02, přijato 6.2.03.

Klíčová slova: čištění plynu, emise amoniaku, zeolity, dusík

Úvod

Amoniak je jedním z běžných polutantů vyskytujících se v ovzduší. Dostává se sem jak z přírodních (rozklad těl uhybnulých organismů a rostlin), tak z antropogenních zdrojů (průmyslová činnost, zemědělství, apod.). Světové emise amoniaku jsou vyčísleny na 22 až 35 mil. t za rok (cit.¹). Z přírodních zdrojů však pocházejí pouze 1 až 2 mil. t za rok, většina amoniaku je emitována do ovzduší v důsledku antropogenní činnosti. Největší podíl mezi antropogenními zdroji emisí amoniaku má zemědělská živočišná výroba (20 až 30 mil. t za rok), fosilní paliva se naproti tomu podílejí na emisích amoniaku pouze asi 100 000 t za rok a automobilová doprava asi 300 000 t za rok.

Jednou z možností čištění odpadního vzduchu obsahujícího amoniak je použití adsorpční technologie čištění s náplní vhodného adsorbentu. Pro svou jednoduchost a nenáročnost na obsluhu je adsorpční technologie vhodná také pro aplikaci k čištění odpadního vzduchu z chovů hospodářských zvířat. Adsorpčními materiály jsou především aktivní uhlí a zeolity. Pro značně vyšší cenu uhlíkatých adsorpčních materiálů jsou čím dál tím častěji zkoumány adsorpční metody využívající zeolity. Zeolity mají velmi široké použití v ochraně životního prostředí, které vyplývá z jejich základních vlastností. Mezi tyto vlastnosti patří schopnost selektivně adsorbovat molekuly plynů a par, schopnost vratně adsorbovat a desorbovat vodu, či vyměňovat vlastní kationty za jiné na základě iontové selektivity. Při pohlcování nepříjemných pachů ve vnitřním prostředí (nemocniční oddělení onkologie, JIP, dialýzy apod.) se již úspěšně využívá zeolito-uhlíkatých filtrů. Zeolity jako adsorpční materiály lze nalézt také při dělení permanentních plynů metodou PSA (pressure – swing adsorption). Těto metody se využívá při získávání kyslíku a dusíku ze vzduchu nebo při zlepšování vlastností zemního plynu a methanu, kdy zeolity sorbují z plynu vodní páru, CO₂ a SO₂ (cit.²). Dále se

zeolity využívají při obohacování vzduchu kyslíkem, neboť se vyznačují zvýšenou afinitou pro molekulární dusík³. Ionově-výměnných vlastností se využívá především v záměně sodných iontů za ionty amonné⁴. Amonné ionty se také účinně odstraňují pomocí zeolitů z odpadních či pitných vod, kde zeolity mohou být využívány jednak při chemické filtraci, nebo mohou sloužit jako substrát při biologickém čištění. Jako biofiltry poskytují vhodné životní prostředí pro růst bakteriálních kultur, které redukuje NH₄⁺ na NH₃ (cit.⁵). V zemědělství se zeolity přidávají do podestýlek hospodářských i domácích zvířat nebo též do krmných směsí.

Při použití zeolitů jako adsorbentů materiálů pro zachycování NH₃ je možné sorbent nasycený amoniakem využít jako zdroj dusíku v rostlinné výrobě.

Teoretická část – vlastnosti přírodního zeolitu klinoptilolitu

Klinoptilolit je jedním z běžně se vyskytujících přírodních zeolitů s širokým technickým uplatněním. Patří do skupiny heulanditu⁶. Jeho vnitřní porézní struktura je tvořena dvojrozměrným systémem tří typů kanálů. Dva z nich jsou omezeny osmičlennými kyslíkatými kruhy, třetí typ kanálků obsahuje desetičlenný kyslíkatý kruh. Mezi jednotlivými atomy kyslíku se vždy nachází centrální atom stavební jednotky tetraedru (Si nebo Al). Chemické složení klinoptilolitu je možné vyjádřit následujícím vzorcem:



Významné ložisko klinoptilolitu se nachází na východním Slovensku poblíž obce Nižný Hrabovec^{7,8}. Délka tohoto ložiska je odhadována na 7 km, mocnost vrstvy zeolitu, který se nachází těsně pod zemským povrchem, je asi 100 m. Využitelné zásoby zeolitu v tomto ložisku byly vyčísleny asi na 7 mil. tun.

Dominantními kationty nacházejícími se v kanálové struktuře klinoptilolitu jsou K⁺ a Ca²⁺, které je možné různými postupy z kanálové struktury částečně odstranit a tím modifikovat adsorpční vlastnosti zeolitu. Známé jsou postupy využívající kationtovou výměnu s převedením do sodné formy, nebo dekarbonizace minerálními kyselinami (kyselá forma). Při použití klinoptilolitu jako adsorpčního materiálu s následně možnou aplikací v zemědělství se jako nejlepší jeví metoda impregnace minerálními kyselinami. Tím je možné do struktury zeolitu zabudovat i další biogenní prvek a též navýšit adsorpční kapacitu, protože se kromě fyzikální sorpce v některých případech uplatní i chemisorpce.

Adsorpční či retenční schopnost klinoptilolitu, afinita vůči kationtům živin (zvláště NH₄⁺, K⁺) či stopových prvků (např. Co²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺) je využívána i v rostlinné výrobě. Zeolity díky těmto vlastnostem pomáhají vytvářet příznivé vlhkostní a živinné podmínky v okolí kořenů rostlin, což se projevuje např. nárůstem výnosů plodin pěstovaných na půdách obohacených zeolity. Zeolity jsou označovány jako půdní kondicionéry a pozitivně ovlivňují některé fyzikálně-chemické vlastnosti půdy (pH, nárůst hodnot kapilární vodní či kationtově-výměnné kapacity, apod.)⁹.

Experimentální část

Adsorpce amoniaku

Na pracovišti Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší VŠCHT Praha bylo provedeno testování různých adsorpčních materiálů vhodných pro zachycování amoniaku z odpadního plynu a porovnání z hlediska výkonu (adsorpční kapacity pro amoniak) a ceny. K testování byly použity mimo klinoptilolitu i adsorbenty na bázi aktivního uhlí SS4 – P (Chemviron-Carbon, vyráběn speciálně pro záchyt amoniaku), zeolitová molekulová síta 5A a 13X (PROCATALYSE Usine de Salindres), adsorbent KS Trockenperlen na bázi silikagelu (Engelhard Process Chemicals) i směsný adsorbent KC Envisorb B na bázi směsi aktivního uhlí se silikagelem (Engelhard Process Chemicals). Z testovaných materiálů se k adsorpci amoniaku velmi osvědčil přírodní zeolit – klinoptilolit, který po chemické úpravě minerálními kyselinami dosahoval srovnatelných adsorpčních kapacit s dosud průmyslově často používaným aktivním uhlím. Tohoto zvýšení adsorpční kapacity bylo docíleno vymytím některých kationtů při impregnaci zeolitu a zároveň převedením klinoptilolitu do kyselé formy.

Tabulka I

Zastoupení hlavních oxidů v přírodním klinoptilolitu z naleziště Nižný Hrabovec, po jeho impregnaci H_3PO_4 a po promytí destilovanou H_2O (RTG fluorescenční analýza)

Složka	Klinoptilolit, obsah oxidu [hm. %]		
	přírodní	impregnovaný po promytí H_2O	impregnovaný
SiO_2	75,62±0,21	76,23±0,21	67,09±0,23
Al_2O_3	14,35±0,18	13,57±0,17	12,56±0,17
Fe_2O_3	1,42±0,06	1,44±0,06	1,26±0,06
CaO	3,48±0,09	2,92±0,08	2,85±0,08
K_2O	3,51±0,09	2,74±0,08	2,52±0,08
Na_2O	0,242±0,03	0,244±0,03	0,327±0,03
MgO	0,707±0,04	0,658±0,04	0,586±0,04
TiO_2	0,332±0,03	1,25±0,06	0,179±0,02
P_2O_5	0,045±0,01	0,544±0,04	12,32±0,16

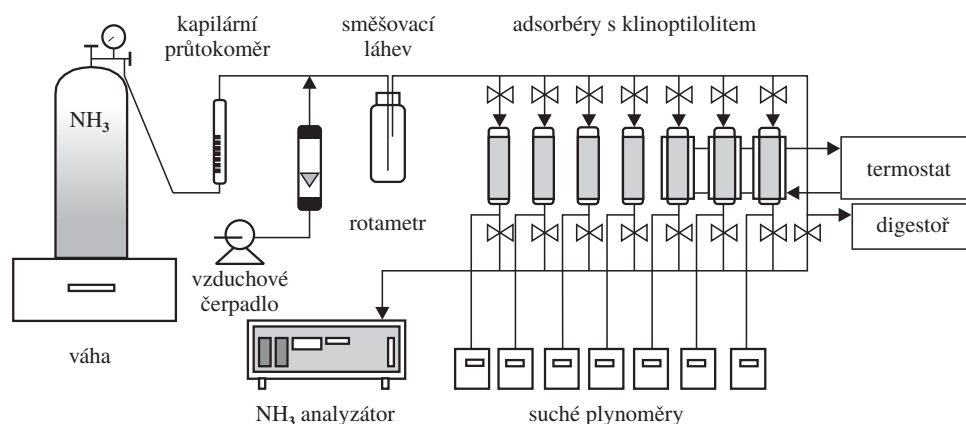
Zastoupení hlavních oxidů v přírodním klinoptilolitu z ložiska Nižný Hrabovec stanovené metodou RTG fluorescenční analýzy uvádí tabulka I. V téže tabulce je také zaznamenáno chemické složení přírodního klinoptilolitu impregnovaného 40% H_3PO_4 a dále složení takto upraveného vzorku po promytí destilovanou H_2O (do neutrální reakce). Další fyzikální vlastnosti klinoptilolitu uvádí tabulka II.

K testování adsorpce amoniaku z modelové směsi plynů byla zvolena průtočná aparatura. K měření koncentrací NH_3 v plynu před i za adsorbérem byl použit kontinuálně pracující IR-analyzátor od firmy Horiba. Adsorpce byla sledována za různých provozních podmínek blízkých podmínkám ve stájích pro chov hospodářských zvířat. Byl sledován především vliv koncentrace amoniaku ve vzduchu, vlhkosti vzduchu (laboratorní vlhkost, zcela suchý vzduch a vlhký vzduch s 95% relat. vlhkostí), teploty adsorpce (20, 35 a 50 °C) a předúpravy adsorbentu (aktivace zahřátím na teploty vedoucí k desorpci vody z kanálové struktury zeolitu, tj. 250 °C po dobu 2 h) na adsorpční kapacitu pro amoniak. Úbytek hmotnosti vzorku během aktivace způsobený z větší části desorpcí vody činil asi 8 %. V další fázi laboratorních pokusů pak byly provedeny různé úpravy klinoptilolitu za použití minerálních kyselin (kyseliny sírové, kyseliny fosforečné a kyseliny dusičné) s cílem zvýšit adsorpční kapacitu pro amoniak. Impregnace vzorků zeolitu kyselinami spočívala v namočení vzorku zeolitu do příslušné kyseliny (maximální koncentrace až 40 %) po určité době, evakuaci směsi kyseliny se zeolitem za účelem vypuzení adsorbovaných plynů z porézní struktury zeolitu, ná-

Tabulka II

Některé fyzikální vlastnosti klinoptilolitu z naleziště Nižný Hrabovec

Parametr	Hodnota
Skutečná (He) hustota	1960 $kg \cdot m^{-3}$
Zdánlivá hustota	1590 $kg \cdot m^{-3}$
Sypná hmotnost	830 $kg \cdot m^{-3}$
Porozita	0,19
Mezerovitost	0,49
BET-povrch	26 $m^2 \cdot g^{-1}$
Objem adsorpčních pórů	0,093 $cm^3 \cdot g^{-1}$



Obr. 1. Schéma pokusné aparatury

sledném odfiltrování zeolitu a jeho vysušení ve vakuové sušárně při teplotě 135 °C.

Laboratorní aparatura pro sledování adsorpce amoniaku z modelové směsi se vzduchem se skládá ze tří hlavních částí: části pro přípravu modelové směsi, adsorbérů s možností nastavení teploty adsorpce v rozmezí 20 až 50 °C a analyzátoru pro měření koncentrace amoniaku v připravené modelové směsi i ve vyčištěném vzduchu odcházejícím z jednotlivých adsorbérů. Aparatura je schématicky znázorněna na obr. 1.

Modelová směs je v aparatuře připravována mícháním vzduchu nasávaného membránovým vibračním čerpadlem o výkonu 3,5 m³.h⁻¹ a amoniaku odebíraného z tlakové láhve. Průtok vzduchu je měřen rotametrem, průtok amoniaku pak kapilárním diferenčním tlakovým průtokoměrem. Láhev s amoniakem je umístěna na digitálních vahách umožňujících sledovat úbytek hmotnosti (dávkovaného množství amoniaku). Po homogenizaci obou složek dále postupuje směs vzduchu s amoniakem do soustavy paralelně zapojených skleněných adsorbérů o vnitřním průměru 22 mm a délce adsorpční vrstvy cca 150 mm. Průtok plynné směsi jednotlivými adsorbéry je měřen suchými plynoměry. Přebytek plynné směsi je odváděn do digestoře.

Některé z adsorbérů jsou vybaveny dvojitým pláštěm umožňujícím temperování adsorbentu na vyšší teplotu (až 50 °C). Na výstup z každého adsorbéru i do proudu přebytečné plynné směsi odváděné do digestoře je možné připojit kontinuálně pracující IR-analyzátor obsahu amoniaku v plynech od firmy Horiba. Aparatura umožňuje současné testování až 7 vzorků adsorbentů za podobných podmínek. Výsledkem měření jsou porovnatelné průnikové křivky amoniaku zjištěné při použití jednotlivých testovaných adsorbentů. Z těchto průnikových křivek je možné bilancí amoniaku na vstupu a výstupu z jednotlivých adsorbérů vypočítat jeho zachycené množství do doby průrazu amoniaku za adsorbér i při úplném nasycení adsorbentu do rovnováhy, kdy dojde k vyrovnání koncentrací amoniaku v modelovém plynu před a za adsorbérem.

Při sledování vlivu vlhkosti vzduchu na adsorpci amoniaku byl vzduch nasávaný membránovým čerpadlem nejdříve sušen v třístupňovém sušícím systému (jeden vymrazovací stupeň s chladicí lázní methanol–suchý led a dva adsorpční stupně s molekulovým sítím Baylit TE G 273) a poté byl použit k přípravě modelové směsi. Účinnost sušení dosahovala po celou dobu pokusu takových hodnot, že koncentrace vodní páry ve vysušeném vzduchu nepřesáhla hodnotu 0,1 g.m⁻³.

Při pokusech s vlhkým vzduchem byl sušící systém nahrazen velkoobjemovou promývací láhví (objem 20 dm³) naplněnou zhruba do poloviny destilovanou vodou. Vzduch probublávající vrstvou vody tak byl nasycen na relativní vlhkost v rozmezí od 90 do 95 % (15–17 g vodní páry na 1 m³ vzduchu).

U testovaných vzorků klinoptilolitu upraveného kyselinami bylo stanovováno pH ve vodném výluhu. Analýza vodného výluhu byla prováděna po 24 hodinovém třepání směsi 5 g vzorku v 50 ml destilované vody. K měření byl použit ATC pH metr Pico – typ HI 1280, nastavený na kalibrační roztoky: hydrogen-vinan draselný – nasycený roztok (pH 3,557) a borax (pH 9,180).

Vzhledem k nestabilitě zeolitů v kyselém prostředí byly vzorky klinoptilolitu před a po impregnaci 40% H₃PO₄ podrobeny analýze metodou práškové RTG difrakce. Měření bylo

provedeno na práškovém difraktometru Dron za následujících parametrů měření – Co lampa ($\lambda = 1,7921 \text{ \AA}$), 35 kV, 25 mA, krok měření 0,02°, 2 theta, rychlost měření 1°.min⁻¹.

Využití nasyceného sorbentu jako zdroje živin

Agrochemické účinky vybraných vzorků klinoptilolitu byly testovány v nádobovém pokusu. Testované varianty byly čtyři, každá ve třech opakováních: kontrola (= samotná půda); půda s přídatkem přírodního klinoptilolitu; půda s přídatkem přírodního klinoptilolitu nasyceného amoniakem a půda s přídatkem klinoptilolitu impregnovaného před sorpcí amoniaku 40% H₃PO₄. Množství zeolitů přidáných do půdy odpovídala aplikaci dávky dusíku 300 mg.kg⁻¹ sušiny půdy (tj. 33,8 nebo 13,9 g zeolitu na kg půdy), přírodní zeolit bez dusíku byl přidán ve výši z obou dávek, aby byl případný účinek materiálu prokazatelnější.

Přesné navážky zeolitů i půdy (2,4 kg na nádobu) byly pečlivě zhomogenizovány (zvlášť do jednotlivých nádob). Testovací plodinou byla hořčice bílá, k zalévání byla použita deionizovaná voda. V průběhu vegetace (9 týdnů) byla sledována koncentrace živin (N, P, K, Ca, Mg) v půdním roztoku (odsávací zařízení Rhizon SMS) a jejich příjem rostlinami.

Různé formy minerálního dusíku byly stanoveny na průtokovém kolorimetrickém analyzátoru FIA Star 5020, koncentrace ostatních prvků s využitím přístroje ICP-OES Trace Scan.

Výsledky a diskuse

Adsorpce amoniaku

Testováním byly proměřovány průnikové křivky amoniaku v adsorbérech s jednotlivými sorbenty. Z průnikových křivek¹⁰ byla následně bilančně vypočtena adsorbovaná množství amoniaku do okamžiku úplného nasycení adsorbentu, tj. do rovnovážného stavu odpovídajícího příslušné koncentraci amoniaku v plynu (vyrovnání koncentrací amoniaku ve vzduchu vstupujícím a vystupujícím z adsorbéru).

Ze souboru testovaných adsorbentů (tabulka III) vykazoval za podmínek testování nejvyšší adsorpční kapacitu pro amoniak (cca 36 mg NH₃.g⁻¹ adsorbentu) adsorbent na bázi aktivního uhlí impregnovaného kyselinou sírovou. Z důvodu vysoké ceny tohoto adsorpčního materiálu pohybující se ve stovkách Kč.kg⁻¹ je jeho použití k čištění odpadního vzduchu z chovů hospodářských zvířat nereálné. Z ostatních testovaných adsorbentů vykazoval dobrou adsorpční kapacitu pro amoniak ještě adsorbent na bázi silikagelu KS Trockenperlen. V tomto případě je však patrná silná závislost adsorpční kapacity na koncentraci amoniaku v plynné směsi. Adsorbenty na bázi zeolitů vykazují ve srovnání s ostatními testovanými adsorbenty nižší adsorpční kapacity pro amoniak. Přírodní zeolit klinoptilolit má z důvodu snadné dostupnosti a řádově nižší ceny (pohybuje se v jednotkách Kč.kg⁻¹) v porovnání s ostatními adsorbenty ze všech testovaných adsorbentů nejpriznivější poměr ceny a výkonu (náklady na adsorbent vztažené na jednotku odstraněného NH₃). Další výzkumné práce byly proto zaměřeny na možné zvýšení adsorpční kapacity klinoptilolitu pro amoniak jeho chemickou úpravou (impregnací minerálními kyselinami (tabulka IV), kdy se nejlépe osvědčí-

Tabulka III

Adsorpční kapacity různých adsorbentů při rovnovážném nasycení ($\text{mg NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ adsorbentu) pro různé koncentrace amoniaku v modelové směsi plynů při teplotě 20°C , relativní vlhkosti modelové směsi plynů 40–45 % a při postupné rychlosti proudění plynu adsorbérem $0,15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

Adsorbent	Adsorpční kapacita při koncentraci NH_3 [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$]		
	166	350	666
Aktivní uhlí SS4-P	34,8	36,2	35,8
Přírodní zeolit klinoptilolit	5,2	10,8	9,9
Klinoptilolit upravený 30% HNO_3	22,4	23,6	23,9
KS Trockenperlen	14,9	20,3	23,1
KC Envisorb B	8,8	13,6	16,0
Molekulové síto 5A	5,7	7,7	8,5
X13	7,2	11,3	13,2

Tabulka IV

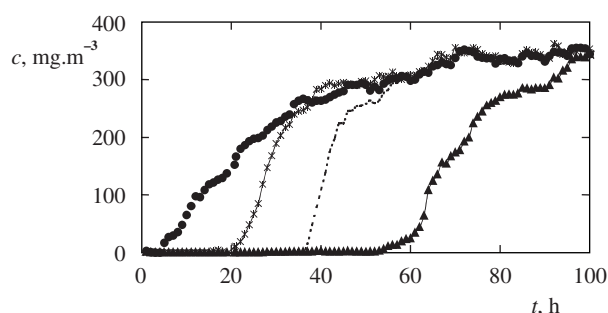
Adsorpční kapacity ($\text{mg NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ adsorbentu) upravovaných vzorků klinoptilolitu pro NH_3 o koncentraci $350 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ při rovnovážném nasycení, při průtoku plynu $200 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$, relativní vlhkosti modelové směsi plynů 40–45 % a teplotě 20 a 50°C

Klinoptilolit	Adsorpční kapacita při teplotě	
	20°C	50°C
Přírodní neupravovaný	10,8	11,9
Aktivovaný při 250°C	11,6	10,3
Impregnovaný 30% H_2SO_4	22,5	29,7
40% HNO_3	26,3	23,7
40% H_3PO_4	28,4	26,0
30% H_2SO_4 a 40% H_3PO_4	34,9	29,7

Tabulka V

Vliv relativní vlhkosti modelové směsi plynů na adsorpční kapacity vzorků klinoptilolitu pro NH_3 při úplném nasycení, teplotě adsorpce 20 a 50°C a koncentraci NH_3 v modelové směsi plynů $360 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$

Klinoptilolit	Adsorpční kapacita [$\text{mg NH}_3 \cdot \text{g}^{-1}$ adsorbentu] při relat. vlhkosti			
	<0,1% relat.		95% relat.	
	20°C	50°C	20°C	50°C
Neupravovaný	34,3	31,4	9,4	9,6
Aktivovaný	32,3	31,6	8,9	8,0
Impregnovaný 30% H_2SO_4	24,3	24,7	46,6	25,6



Obr. 2. Ukázka měření průnikových křivek vzorků klinoptilolitu impregnovaného 20% kyselinami (průtok plynu $200 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$, koncentrace NH_3 ve vzduchu $350 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$); — vstup, ● přírodní klinoptilolit, ▲ klinoptilolit s 20% H_2SO_4 , - - - klinoptilolit s 20% HNO_3 , * klinoptilolit s 20% H_3PO_4

la dvojnásobná impregnace kyselinou sírovou a následně kyselinou fosforečnou.

Průběh měření adsorpce NH_3 na přírodním klinoptilolitu i klinoptilolitu upraveném 20% kyselinami (H_2SO_4 , HNO_3 a H_3PO_4) znázorňuje obr. 2, kde je mezi průnikovými křivkami vzorků upravených jednotlivými kyselinami dobře patrný posun, způsobený sytností kyseliny (a tím i různou schopností chemisorpce NH_3). Porovnáváním adsorpčních kapacit se zjistilo, že se k úpravě zeolitu nejlépe osvědčily 40% kyseliny (HNO_3 a H_3PO_4). Kyselina sírová směla být používána maximálně 30%, neboť při vyšší koncentraci adsorpční kapacita značně poklesla (patrně v důsledku narušení struktury klinoptilolitu).

Adsorpční kapacita klinoptilolitu pro amoniak je ovlivněna vlhkostí čistěného plynu (tabulka V). Při čištění suchého vzduchu neobsahujícího vodní páru je adsorpční kapacita neupravovaného klinoptilolitu pro amoniak asi trojnásobná ve srovnání s vlhkým vzduchem. Předchozí termická aktivace klinoptilolitu nemá prakticky na tyto výsledky vliv. Naproti tomu klinoptilolit impregnovaný kyselinou sírovou vykazuje podobné adsorpční kapacity pro amoniak při velmi nízké i velmi vysoké vlhkosti vzduchu. Výjimku (viz tabulka V) tvoří výsledek pokusu prováděného za teploty 20°C s vlhkým vzduchem (95% relat.). Při tomto pokusu byl v adsorbéru pozorován vznik kapalně fáze pohybující se ve směru proudění plynu adsorbérem. Reakce probíhající v této tzv. vlhké zóně vedly k takovým produktům, které způsobily spojení jednotlivých zrn adsorbentu a adsorbent bylo možné po ukončení pokusu z adsorbéru jen obtížně odstranit.

Pro posouzení možnosti využití klinoptilolitu nasyceného amoniakem jako hnojiva byly provedeny testy vodních výluhů klinoptilolitu před i po sorpci amoniaku. Tyto hodnoty shrnuje tabulka VI. Měřením byla ověřena změna pH z kyselé či neutrální hodnoty před adsorpcí amoniakem na zásaditou hodnotu pH po adsorpci při použití přírodního, aktivovaného či impregnovaného klinoptilolitu HNO_3 . Při impregnaci klinoptilolitu kyselinou sírovou zůstávalo pH i po adsorpci kyselé. U impregnace klinoptilolitu H_3PO_4 je pravděpodobně pH ovlivněno stupněm disociace kyseliny.

Na základě RTG difrakce bylo prokázáno, že i v materiálu, který podstoupil impregnaci 40% H_3PO_4 , po níž hodnota pH příslušného vodního výluhu činila pouze 1,11, byl dominantní fází klinoptilolit (cca 60 %) doprovázený zejména křemenem

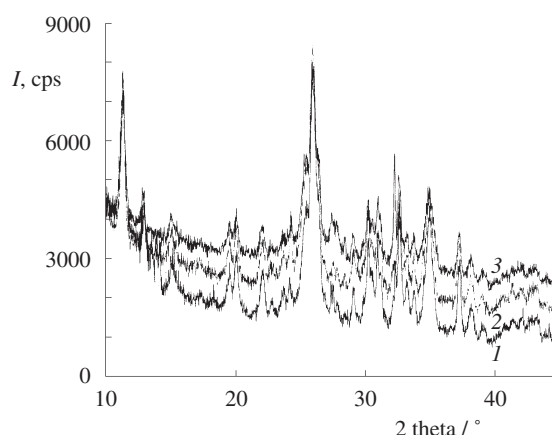
Tabulka VI
Změna pH vodných výluhů sorbentů před a po adsorpci amoniakem

Klinoptilolit	pH		Δ pH
	před sorpcí	po sorpci	
Přírodní	7,43	11,39	3,96
Aktivovaný při 250 °C	6,53	11,40	4,87
Impregnovaný 20% H ₂ SO ₄	2,94	4,42	1,48
30% H ₂ SO ₄	1,51	4,48	2,97
30% HNO ₃	4,02	8,65	4,63
40% HNO ₃	4,07	8,51	4,44
30% H ₃ PO ₄	2,53	4,76	2,23
40% H ₃ PO ₄	1,11	6,00	4,89

Tabulka VII
Koncentrace sledovaných živin a minerálních forem dusíku (mg.l⁻¹) v půdním roztoku v průběhu vegetace po 1, 3 a 9 týdnech kontaktu půdy se zeolity

Parametr	Kontrola	Klinoptilolit		
		přírodní	+ NH ₃	+ NH ₃ + P
<i>Po prvním týdnu</i>				
NH ₄ -N	n.d. ^a	n.d. ^a	14,55±0,96	96,31±3,17
NO ₂ -N	0,072±0,011	0,078±0,013	1,054±0,039	0,518±0,037
NO ₃ -N	241,3±13,9	240,0±25,6	748,2±13,7	310,3±33,6
P	0,29±0,07	0,32±0,11	0,36±0,10	22,43±0,89
K	10,78±0,96	16,14±0,37	28,17±1,04	34,02±1,27
Ca	347,6±12,8	375,8±31,3	477,1±38,5	381,4±26,9
Mg	63,98±2,35	66,52±3,15	82,79±3,64	78,07±4,19
pH	8,40	8,40	8,25	6,90
<i>Po třech týdnech</i>				
NH ₄ -N	n.d. ^a	n.d. ^a	0,015±0,008	10,83±0,95
NO ₂ -N	0,019±0,009	0,031±0,008	0,341±0,027	4,908±0,241
NO ₃ -N	14,08±3,06	4,93±1,49	474,0±26,3	463,1±45,5
P	0,43±0,09	0,34±0,08	0,33±0,10	31,51±1,21
K	3,62±0,87	5,63±0,63	13,9±1,12	17,98±1,56
Ca	153,1±12,4	118,1±11,6	617,2±26,9	587,8±22,4
Mg	32,75±1,18	24,69±1,26	109,2±4,62	126,2±3,98
pH	8,35	8,30	7,90	6,65
<i>Po devíti týdnech</i>				
NH ₄ -N	n.d. ^a	n.d. ^a	n.d. ^a	0,030±0,003
NO ₂ -N	n.d. ^a	n.d. ^a	0,013±0,003	0,014±0,002
NO ₃ -N	1,56±0,57	3,54±1,27	5,36±1,79	39,66±2,88
P	0,24±0,05	0,25±0,11	0,35±0,07	19,28±1,17
K	0,79±0,12	2,67±0,34	1,19±0,27	1,26±0,15
Ca	34,22±2,08	37,41±2,75	29,02±2,26	65,88±7,01
Mg	6,89±0,25	7,33±0,39	6,42±0,81	17,43±0,79
pH	7,70	7,60	7,65	6,45

^a n.d. – nebylo detegováno



Obr. 3. Difraktogramy přírodního klinoptilolitu (1), klinoptilolitu impregnovaného 40% H₃PO₄ po promytí H₂O (2) a impregnovaného klinoptilolitu bez promývání H₂O (3)

(10 %) a živci (20 %). Obsah jednotlivých fází byl stanoven metodou vnějšího standardu srovnáním intenzit fází ve vzorku s intenzitami standardů. Na obr. 3 jsou pro porovnání znázorněny difraktogramy přírodního klinoptilolitu (1), klinoptilolitu impregnovaného 40% H₃PO₄ po promytí H₂O (2) a impregnovaného klinoptilolitu bez promývání vodou (3), které jsou z pohledu této metody takřka totožné, což dokazuje, že vlivem impregnace klinoptilolitu touto kyselinou nebyla narušena struktura původního vzorku.

Využití zeolitu nasyceného amoniakem

Největší rozdíly mezi jednotlivými variantami pokusu v rostlinné produkci byly zjištěny v dynamice uvolňování dusíku a fosforu do půdního roztoku (tabulka VII) a jejich následného příjmu rostlinami (tabulka VIII). U kontrolní varianty a půdy s přidavkem přírodního klinoptilolitu byl téměř veškerý minerální dusík v půdním roztoku představován jeho nitrátovou formou přístupnou rostlinám. Během prvních tří týdnů byl tento dusík rostlinami spotřebován a v dalších fázích růstu se u těchto variant projevil jeho deficit. U variant, kde byl použit zeolit s adsorbovaným amoniakem, byl majoritní podíl minerálního dusíku rovněž ve formě nitrátů, ale zároveň zde byl v počátečních fázích experimentu nalezen i amoniakální a nitrátový dusík, jejichž množství v průběhu vegetace klesalo v důsledku jeho postupné nitrifikace. Uvolnění amoniaku i následná oxidace dusíku probíhaly pomaleji při použití klinoptilolitu impregnovaného H₃PO₄, kde k fixaci amoniaku přispěla i kyselá reakce adsorbentu. V důsledku výše uvedených jevů byla nejvyšší koncentrace nitrátového dusíku v půdním roztoku za celou dobu vegetace u této varianty zjištěna tři týdny po založení experimentu, zatímco u ostatních variant to bylo v prvním týdnu pokusu. Vyšší koncentrace nitrátového dusíku v půdním roztoku ve srovnání s ostatními variantami byla u této varianty zjištěna ještě po skončení pokusu (tabulka VII). Zeolity obecně bývají označovány jako hnojiva pomalu uvolňující živiny¹¹, ale řada prací¹² s přírodními i syntetickými materiály tento jev nepotvrdila. Rovněž z prezentovaných výsledků vyplývá, že dusík adsorbovaný na zeolitu ve formě amoniaku byl z jeho struktury rychle uvolněn a v průběhu

jednoho až tří týdnů převeden na rostlinám přístupné formy. Impregnace zeolitu kyselinou zvýšila nejen jeho sorpční kapacitu, ale i zpomalila zmiňované děje, a tento materiál ve srovnání s jinými skutečně působil jako zdroj postupně uvolňovaných živin. Toto je pozitivní efekt z praktického hlediska, který může vést k omezení ztrát živin a jejich efektivnějšímu využití rostlinami.

Mineralizace vzorků rostlin (tabulka VIII) odebraných ve dvou růstových fázích potvrdila tendence pozorované v půdním roztoku. Zapravení různých vzorků klinoptilolitu do půdy neovlivnilo proces klíčení semen ani vzházení rostlin a v průběhu prvních tří týdnů nebyly mezi jednotlivými variantami zjištěny rozdíly z hlediska nárůstu biomasy rostlin, ale jen malé, většinou statisticky průkazné rozdíly v obsahu živin v rostlinách. Významné rozdíly, např. výnosové, byly zjištěny až v dalších vývojových fázích, kdy se projevilo odčerpání živin z půdní zásoby. Výnos nadzemní části rostlin sklizených ve fázi kvetení byl 3–3,5× vyšší u variant s klinoptilolitem nasyceným amoniakem ve srovnání s kontrolními variantami bez aplikace zdroje dusíku. Množství dusíku stanovené v rostlinách dobře ilustruje výše zmíněnou odlišnou dynamiku uvolňování amoniaku z různě upravených adsorbentů. V rané fázi vegetace přijaly více dusíku rostliny pěstované na půdě obohacené přírodním klinoptilolitem nasyceným amoniakem než zeolitem impregnovaným kyselinou, kde bylo v tomto období nižší množství rostlinám přístupného dusíku v půdním roztoku, ale o čtyři týdny později již byl poměr mezi oběma variantami opačný.

Jak je patrné z tabulky I, po impregnaci klinoptilolitu H_3PO_4 zůstalo v jeho pórech značné množství fosforu, který byl po zapravení zeolitu do půdy uvolňován, a koncentrace fosforu v půdním roztoku pak u této varianty dosáhla řádově vyšších hodnot než v ostatních případech (tabulka VII). Vzhledem k vysoké koncentraci přístupného fosforu v půdním roztoku byl vyšší i jeho příjem rostlinami (tabulka VIII). Tento

Tabulka VIII

Výnos (g na nádobu) a složení suché hmoty ($mg \cdot g^{-1}$) nadzemní části rostlin v různých fázích vegetace

Parametr	Kontrola	Klinoptilolit		
		přírodní	+ NH_3	+ NH_3 + P
<i>Po třech týdnech</i>				
Výnos	0,97 ± 0,09	1,00 ± 0,07	1,24 ± 0,11	1,25 ± 0,17
N	9,69 ± 0,04	9,69 ± 0,06	13,35 ± 0,01	12,64 ± 0,14
P	1,07 ± 0,01	1,07 ± 0,01	0,92 ± 0,03	1,16 ± 0,01
K	30,57 ± 0,09	42,26 ± 2,04	46,92 ± 0,59	30,76 ± 0,28
Ca	32,63 ± 0,33	33,56 ± 1,18	47,17 ± 1,19	44,71 ± 1,08
Mg	3,52 ± 0,03	3,38 ± 0,11	4,50 ± 0,17	5,05 ± 0,15
<i>Sklizeň po sedmi týdnech ve fázi kvetení</i>				
Výnos	2,72 ± 0,04	2,49 ± 0,10	8,56 ± 0,22	8,11 ± 0,04
N	3,16 ± 0,06	3,08 ± 0,02	8,25 ± 0,07	9,85 ± 0,01
P	0,66 ± 0,02	0,42 ± 0,01	0,52 ± 0,01	0,89 ± 0,01
K	15,26 ± 0,42	14,60 ± 0,58	28,34 ± 0,70	15,82 ± 0,50
Ca	35,42 ± 0,78	29,99 ± 0,77	37,46 ± 0,45	47,80 ± 0,30
Mg	2,84 ± 0,14	2,27 ± 0,04	4,63 ± 0,8	6,28 ± 0,07

rozdíl byl statisticky průkazný ($P > 0,95$) ve srovnání se všemi ostatními variantami.

Všechny typy použitého klinoptilolitu obsahovaly ve svých kationtově-výměnných pozicích převážně ionty K^+ , Ca^{2+} , méně pak Mg^{2+} či Na^+ . V kontaktu s půdním roztokem došlo k částečné výměně těchto kationtů a nárůstu koncentrace přístupných živin v půdním roztoku (tabulka VII). Jejich příjem rostlinami však nebyl jednoznačně zvýšen v důsledku synergického a antagonistického působení jednotlivých živin a odlišných fyzikálně-chemických podmínek, z nichž nejmarkantnější je rozdílné pH půdního roztoku (tabulka VII) i půdní reakce. Zvolená dávka upraveného zeolitu odpovídající 300 mg aplikovaného dusíku na 1 kg půdy vyvolala pokles hodnoty pH o jednotku. Na použité neutrální půdě tento fakt neovlivnil negativně pěstované rostliny, ale při aplikaci tohoto materiálu na půdách s nízkou pufrací schopností by mohla mít uvedená změna pH negativní důsledky na kvalitu. V přirozených polních podmínkách, kde dochází v důsledku srážek k proplavení rozpustných látek do nižších vrstev půdy se však tento efekt projeví v menší míře.

Závěr

Výsledky laboratorních testů odstraňování amoniaku ze vzduchu prokázaly, že přírodní zeolit klinoptilolit je vhodným adsorbentem pro záchyt amoniaku.

Adsorpční kapacitu klinoptilolitu pro amoniak je možné zvýšit úpravami minerálními kyselinami až na zhruba trojnásobek.

Jako nejvhodnější úprava se osvědčila dvoustupňová úprava kyselinou sírovou a následně kyselinou fosforečnou.

Klinoptilolit upravený minerálními kyselinami vykazuje adsorpční kapacitu pro amoniak srovnatelnou s impregnovaným aktivním uhlím vyráběným speciálně pro záchyt amoniaku z plynů.

Vliv teploty na průběh adsorpce se nepodařilo jednoznačně prokázat, z většiny výsledků získaných v rozmezí teplot 20–50 °C je však patrný minimální vliv teploty na adsorpční schopnost zeolitu pro NH_3 .

Nádobové vegetační pokusy prokázaly, že amoniak adsorbovaný na zeolitu je možno efektivně využít jako zdroj dusíku při pěstování rostlin.

Z hlediska dynamiky uvolňování živin se jako vhodnější ukázal materiál impregnovaný před adsorpcí kyselinou, z něhož byly živiny uvolňovány pomaleji a dodávány rostlinám postupně po delší úsek vegetačního období.

Klinoptilolit impregnovaný kyselinou vykazoval kyselou reakci i po adsorpci amoniaku. Jeho reálně aplikovatelné dávky snižují pH půdy.

Autoři děkují GA ČR, která poskytla finanční prostředky na řešení dané problematiky (grant GA ČR č. 104/00/1007). K řešení projektu přispělo i MZe ČR, které poskytlo finanční prostředky v rámci Výzkumného záměru 01-01-01.

LITERATURA

1. Bottger A., Ehalt D. H., Gravenhorst G.: *Atmosphärische Kreisläufe von Stickoxyden und Ammoniak*. Bericht der Kernforschungsanlage Jülich, Nr. 158.
2. Šimánek J.: *Čištění plynu II*. Skriptum VŠCHT, Praha 1989.

3. Ciahotný K., Steiner R.: 9. *Deutsche Zeolith – Tagung, Halle-Wittenberg, 3.–5. März 1997*, Book of Abstracts, Po 09.
4. Townsed R. P., Loizidou M.: *Zeolites 1984* (4), 191.
5. Hlavay J., Vigh G., Olaszi V., Inczédy J.: *Zeolites 1983* (7), 188.
6. Meier W.: *Atlas of Zeolites Structure Types*, 4. vyd. Elsevier, London 1996.
7. Kubínyiová E.: *Zeolity z lokality Nižný Hrabovec – ekologická surovina*, Sborník přednášek Zeolity – ekologická surovina. MŽP ČR, Praha 1992.
8. Wecker K.: *Diplomová práce*. Univerzita Erlangen, Norimberk 1994.
9. Králová M., Hrozinková A., Růžek P., Kovanda F., Kouloušek D.: *Rostl. Vyroba* 2, 131 (1994).
10. Jirglová H.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 2001.
11. Vitkalenko L. P., Gudkov I. N., Ilin V. G., Turutina N. V., Bobonič F. M.: *Trudy konferencii i simpoziuma po primeneniju prirodnykh ceolitov v životnovodstve i rastenievodstve*. Tbilisi 1981 a 1982, str. 215, Tbilisi 1984.
12. Kovanda F., Růžek P.: *Rostl. Vyroba* 4, 149 (1996).

L. Melenová^a, K. Ciahotný^a, H. Jirglová^a, H. Kusá^b, and Pavel Růžek^b (^a*Institute of Gas Manufacture, Coke Chemistry and Atmosphere Protection, Institute of Chemical Technology, Prague*, ^b*Research Institute of Plant Production, Prague*): **Removal of Ammonia from Waste Gases by Adsorption on Zeolites and Their Utilization in Agriculture**

In the framework of the project of ammonia removal from waste gases, its adsorption on a natural zeolite, clinoptilolite, was investigated. The material can be simply modified to reach an adsorption capacity comparable with commercial adsorbents for removal of ammonia from the gas phase. The adsorbed ammonia can be utilized as a nitrogen source in plant cultivation. On admixing the ammonia-saturated adsorbent with soil, the yields and quality of plant production were favourably influenced, also by the presence of other nutrients in the adsorbent (K, Ca). The modification of clinoptilolite before ammonia adsorption influences the bonding of ammonia to the adsorbent and, consequently, also the dynamics of its release into soil (soil solutions).