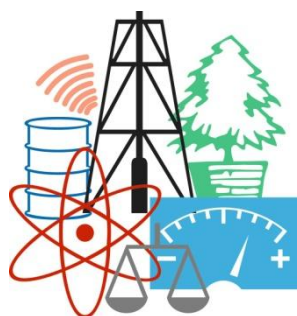


WASTE FORUM



ELECTRONIC PEER-REVIEWED JOURNAL ON ALL TOPICS
OF INDUSTRIAL AND MUNICIPAL ECOLOGY

RECENZOVANÝ ČASOPIS PRO VÝSLEDKY VÝZKUMU A VÝVOJE
Z OBLASTI PRŮMYSLOVÉ A KOMUNÁLNÍ EKOLOGIE

YEAR 2016

No. 1

Pages 1 – 48

Patron of the issue

TÝDEN VÝZKUMU A INOVACÍ PRO PRAXI A ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ 2017

který zastřešuje tři odborná setkání

ODPADOVÉ FÓRUM, APROCHEM A PRŮMYSLOVÁ EKOLOGIE

21. – 23. 3. 2017, Hustopeče

OBSAH / INDEX

Úvodní slovo šéfredaktora / Editorial	3
Pro autory / For authors	4
Slabs prepared from polyethylene filled with keratin hydrolysate Desky připravené z polyethylenu plněného keratinovým hydrolyzátem <i>Ondrej KREJCI, Pavel MOKREJŠ, Lubomir BENICEK, Dagmar JANACOVA, Petr SVOBODA</i>	5
Charakterizace strusky ze zařízení pro energetické využití odpadů Characterization of Bottom Ash from Municipal Solid Waste Incineration plants <i>Aneta KRAUSOVÁ, Michal ŠYC, Radovan ŠOMPLÁK, Martin PAVLAS, Petra KAMENÍKOVÁ</i>	16
Polyaromatické uhlovodíky v opotřebovaných motorových olejích Polyaromatic Hydrocarbons in Used Motor Oils <i>Ján CVENGROŠ, Tibor LIPTAJ, Nad'a PRONAYOVÁ</i>	24
Měření kinetiky oxidace VOC na poškozeném sypaném katalyzátoru Pt-Pd/Al ₂ O ₃ Measurement of the kinetics of VOC oxidation on damaged sprinkled Pt-Pd/Al ₂ O ₃ catalyst <i>Vladimir BRUMMER, David JECHA, Petr STEHLIK</i>	38

WASTE FORUM – recenzovaný časopis pro výsledky výzkumu a vývoje pro průmyslovou a komunální ekologii
ISSN: 1804-0195; www.WasteForum.cz. Vychází čtvrtletně.

Časopis je na Seznamu neimpaktovaných recenzovaných periodik vydávaných v ČR. Vychází od roku 2008.

Ročník 2016, číslo 1

Vydavatel: CEMC – České ekologické manažerské centrum, IČO: 45249741, www.cemc.cz

Adresa redakce: CEMC, ul. 28. pluku 25, 100 00 Praha 10, ČR, fax: +420/274 775 869

Šéfredaktor: Ing. Ondřej Procházka, CSc., tel.: +420/274 784 448, 723 950 237, e-mail: prochazka@cemc.cz

Redakční rada: .Ing. Vratislav Bednařík, CSc., doc. Ing. Vladimír Čablík, CSc., prof. Ing. Tomáš Havlík, DrSc., prof. Ing. František Hrdlička, CSc., prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D., prof. Ing. František Kaštánek, CSc., doc. RNDr. Jana Kotovicová, Ph.D., doc. Dr. Ing. Martin Kubal, prof. Ing. Mečislav Kuraš, CSc., prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc., Ing. Miroslav Punčochář, CSc., DSc., doc. Ing. Miroslav Škopán, CSc, prof. Ing. Lubomír Šooš, PhD.

Web-master: Ing. Vladimír Študent

Redakční uzávěrka: 8. 1. 2016. Vychází: 25. 4. 2016



Úvodní slovo šéfredaktora

Na svět přichází prvé číslo již devátého ročníku časopisu WASTE FORUM, které málem nevyšlo, neb k datu redakční uzávěrky přišel do redakce pouze jediný příspěvek. Obávám se, že důvodem, vedle skutečnosti, že časopis nemá impakt-faktor a není ani v databázi SCOPUS, je i zavedení angličtiny jako jediného publikačního jazyka v recenzované části čísla.

Vysvětluji si to jazykovou bariérou na straně některých autorů. Proto jsem se rozhodl tuto podmínku zrušit a vrátit se k předchozí praxi, kdy příspěvky v jazyce anglickém jsou sice preferovány (nižší publikační poplatek), ale články v českém či slovenském jazyce budou rovněž akceptovány.

Protože vynechání čísla by bylo překážkou cesty časopisu do Scopusu, rozhodl jsem se ve spolupráci s některými členy redakční rady vybrat z příspěvků prezentovaných na Týdnu výzkumu a inovací pro praxi a životní prostředí 2016 ty, které svým charakterem a kvalitou vyhovují zaměření tohoto časopisu.

V tomto čísle jsou ty příspěvky, jejichž autoři během krátké doby upravili své příspěvky podle našich doporučení, další budou v následujícím čísle, které mělo redakční uzávěrku 8. dubna.

Před nedávnem jsem vyplnil a odeslal žádost o zařazení časopisu WASTE FORUM do databáze SCOPUS. Na její vyhodnocení si vyhrazuji půl roku, tak na podzim uvidíme. Podle mne splňujeme všechny jimi stanovené požadavky, tak uvidíme.

Ondřej Procházka

Editorial

The first issue of the WASTE FORUM ninth edition is here. From the moment we introduced English as an only publication language in the peer-reviewed part, interest in publishing in our journal has fallen dramatically. It can be explained by language barrier of some authors. I have therefore decided to waive this condition and to return to the previous one when English papers were preferred (lower publishing fee), but articles in Czech and Slovak languages were also accepted.

The change is already made in this issue, that's why it contains articles written for the journal as well as several papers that were presented during the Week of research and innovation for the practice and environment in 2016 in Hustopeče. The choice of articles is based on the evaluation of the editorial board members.

Recently a request for Scopus inclusion of the journal WASTE FORUM was sent. The review process can last 6 months. In my opinion we meet all the requirements laid down by Scopus, so we'll see the result.

Pro autory

Časopis vychází pouze v elektronické podobě a čísla jsou zveřejňována na volně přístupných internetových stránkách www.WasteForum.cz.

Do redakce se příspěvky zasílají v kompletně zalomené podobě i se zabudovanými obrázky a tabulkami, tak zvaně „**printer-ready**“. Pokyny k obsahovému členění a grafické úpravě příspěvků spolu s přímo použitelnou **šablonou grafické úpravy** ve WORDu jsou uvedeny na www-stránkách časopisu v sekci **Pro autory**. Ve snaze dále rozšiřovat okruh možných recenzentů žádáme autory, aby současně s příspěvkem napsali tři tipy na možné recenzenty, samozřejmě z jiných pracovišť než je autor či spoluautory. Je vždy dobré mít rezervu.

Publikační jazyk je čeština, slovenština a angličtina. Ve snaze, aby se časopis WASTE FORUM dostal do mezinárodních databází vědeckých časopisů, což je nezbytný předpoklad, aby mohl získat časem i impakt-faktor, preferována angličtina. V tomto případě je nezbytnou součástí článku na konci název, kontakty a abstrakt v českém či slovenském jazyce, přičemž rozsah souhrnu není shora nijak omezen.

Uveřejnění příspěvků v časopisu WASTE FORUM je v zásadě bezplatné. Nicméně abychom příjmově pokryli alespoň nezbytné externí náklady spojené s vydáváním časopisu (poplatky za webhosting, softwarová podpora atd.), vybíráme symbolický poplatek za uveřejnění poděkování grantové agentuře či konstatování, že článek vznikl v rámci řešení určitého projektu. Tento poplatek činí 200 Kč za každou stránku u příspěvků v anglickém jazyce, u ostatních je 500 Kč za stránku.

Uzávěrka nejbližšího čísla časopisu WASTE FORUM je 8. července 2016, další pak 8. října 2016.

For authors

WASTE FORUM is an electronic peer-reviewed journal that primarily publishes original scientific papers from scientific fields focusing on all forms of solid, liquid and gas waste. Topics include waste prevention, waste management and utilization and waste disposal. Other topics of interest are the ecological remediation of old contaminated sites and topics of industrial and municipal ecology.

WASTE FORUM publishes papers in English, Czech or Slovak. Articles submitted must include a abstract in Czech (Slovak) or English language, respectively.

Manuscripts for publication in the journal WASTE FORUM should be sent only in **electronic form** to the e-mail address prochazka@cemc.cz or wasteforum@seznam.cz. Manuscripts must be fully formatted (*i.e. printer-ready*) in MS WORD. The file should have a name that begins with the surname of the first author or the surname of the corresponding author. **Due to the personal connection of the editorial staff with the editors of the professional monthly journal ODPADOVE FORUM, authors need to clearly state that their manuscripts are intended for publication in WASTE FORUM.**

All articles submitted for publication in WASTE FORUM undergo assessment by two independent reviewers. The reviews are dispatched to authors anonymously, *i.e.* the names of the reviewers are not disclosed to the authors.

All papers that was not subjected to a peer-review are labeled in a header of each page by the text ***Not peer-reviewed and commercial papers.***

Publication of the articles is generally free. However, revenue to cover at least the necessary external costs associated with the issuance of the magazine, we select a symbolic fee for the publication of gratitude grant agency or a statement that the article was created as part of a project solution.. The fee is **200 CZK per each new page for articles reviewed part of issue and CZK 500 for every new page for contributions in the second part of the issue.**

The deadline of the next issue is on July 8, more on October 8, 2016.

Slabs prepared from polyethylene filled with keratin hydrolysate

Ondřej KREJČÍ^a, Pavel MOKREJŠ^a, Lubomír BENÍČEK^a,
Dagmar JANÁČOVÁ^b, Petr SVOBODA^a

^a Department of Polymer Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, Vavreckova 275, 760 01 Zlin, The Czech Republic

E-mail: mokrejs@ft.utb.cz

^b Department of Processing Control and Applied Computer Science, Faculty of Applied Informatics, Tomas Bata University in Zlin, Nad Stranemi 4511, 760 05 Zlin, The Czech Republic

Abstract

Keratin hydrolysate (KH) is a water-soluble product prepared from by-products of the meat and food industries (sheep wool, poultry feathers). The presented contribution deals with preparing slabs from two commercial types of polyethylene (PE) filled with KH (5 and 10 %, w/w). Slabs were prepared by compression moulding under conditions usual for processing PE. Tests run on the slabs were tensile tests, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) for determining crystallinity and polarising lens microscopy (PLM) for morphological analysis. The objective was to prepare composites based on PE and KH which would approach pure PE through its mechanical and thermal properties. With increased addition of KH crystallinity of polymeric matrix gets reduced, and T_m and T_c stay unchanged. PE filled with 10 % KH does not show in markedly deteriorated thermal and mechanical properties of slabs, and for most applications (slabs, profiles, vessels, and packaging materials) is sufficient.

Keywords: composite; crystallinity; keratin hydrolysate; mechanical properties; morphology; polyethylene.

Introduction

Keratin hydrolysates (KH) are low-molecular ($M_w \approx 1-5$ kDa) water-soluble products obtained through acid, alkaline, or at present most employed enzymatic hydrolysis of keratin animal components – feathers, sheep wool, hairs, etc [1-4].

KH are employed in the cosmetics industry for skin-caring agents (humectants), improving smoothness and elasticity of skin, for shampoos and hair conditioning agents (protective film, increasing hair tolerance, regulating consistency), eyelash conditioners and finger-nails [5, 6]. In the food industry, KH are employed as edible films and coatings or as packaging materials for micro-capsules [7-10]. KH are used in agriculture as fertilisers or growth stimulants (content of N and S) and, if prepared under mild conditions, are ideal additives to feed mixes due to amino acid content [11, 12]. KH can be further employed in the textile, graphic and chemical industries [13-15]. KH obtained through acidic hydrolysis proved its efficiency in the leather-working industry for preparing tanning complexes with Cr(III). Hydrothermal stability, physical properties, softness of leathers tanned in this manner were comparable to leathers tanned with traditional Cr(III) salts [16].

Keratin fibres or KH may also be employed as fillers for preparing composites based on synthetic or natural materials [17]. In the case of natural-based composites, keratins are used as fillers in poly(L-lactic) acid chitosan/starch or poly(L-lactic) acid/chitosan bio-composites [18-20]. From the synthetic polymers poly(vinyl alcohol), polyethylene or polypropylene are the bases for composites with keratin [21-23]. KH, as opposed to inorganic materials, are biodegradable and their production is quite simple. A further advantage of KH consists in the fact that in their structure they contain both hydrophilic and

hydrophobic amino acids, so their compatibility with hydrophobic surfaces of synthetic polymers is better than in the case of cellulose, for example, where a specific chemical modification is necessary.

When processing a composite material by plastics-processing technology (injection moulding, extrusion, compression moulding), such a temperature for processing the mixture has to be chosen as will ensure good mixing of the mixture and at the same time will not produce degradation of processed materials; KH are thermally stable to approximately 210 °C [24, 25]. With keratin material, it is also necessary to follow water content because a hydrophobic synthetic polymer is not compatible with material of higher water content. Drying of keratin fibres (or KH) before processing effects a better interaction with PE. Some authors dealt with preparing composites based on LDPE or HDPE filled with 20 % keratin fibres and investigated properties of so prepared composite materials [26, 27]. Keratin fibres were found to affect crystallinity of the polymer matrix [28].

Keratin fibres may also be processed from a solution. Preparation of nano-fibres from an aqueous solution of poly-ethylenoxide with added KH by electro-spinning, and their properties was dealt with by Aluigi et al. Fully biodegradable composites may be prepared on the basis of natural polymer with added KH [29]. An example of this may be preparation of films based on cellulose acetate which are transparent, displaying good tensile and thermal properties and water vapour permeability [30]. Also known are bio-composites based on soya oil and poultry feathers [31].

In our previous publications we dealt with the preparation of KH from poultry feathers and sheep-wool by alkaline-enzymatic hydrolysis [24, 25, 32, 33]. We also proposed potential industrial applications for KH. One of the ways of their use is manufacture of semi-synthetic polymers. The subject of this contribution is preparation of compression moulded slabs from PE (2 commercial types) filled with 5 and 10 % keratin hydrolysate, characterisation of composites thus prepared (tensile tests, TGA, polarisation microscopy, crystallinity determination on DSC) and comparison of their properties with properties of slabs prepared from pure types of PE.

Experimental Part

Materials

KH was prepared from sheep-wool in accordance with our optimised technological procedure; thickened (evaporation unit HEI-VAP HEIDOLPH Value G1, Germany), dried (drier Memmert ULP400, Germany), crushed to powder of particle size less than 0.6 mm [32]. Analysis of KH was performed by standard methods [34], composition is as follows: total nitrogen content after Kjeldahl = 11.8 % (total protein content following multiplication by factor 6.25 = 73.8 %), inorganic substances = 16.8 %, sulphur = 3.2 %, moisture content = 7.0 %.

Two commercially manufactured types of granulated PE were used: Liten BB 10 (Unipetrol Litvinov, the Czech Republic) – co-polymer of PE with α -olefins with main additives, suitable for extrusion moulding and compression moulding of slabs, profiles, and non-pressure applications. Bralen RB 2-62 (Slovnaft, Bratislava, Slovakia) – LDPE, suitable for extrusion moulding and compression moulding of slabs, profiles and small vessels, is also suitable for manufacturing toys and packaging materials for foodstuffs. Properties of Bralen and Liten, according to data by manufacturers, are shown in Table 1.

Table 1: Properties of Liten BB 10 and Bralen RB 2-62

	Liten BB 10	Bralen RB 2-62
Yield stress (MPa)	20	12
Yield strain (%)	10	11
Melt flow rate, 190 °C/2.16 kg (g/10 min)	0.1	2
Vicat softening temperature (°C)	118	95
Shore Hardness (Shore D)	57	46
Density (kg/m ³)	942	918

Preparation of slabs

Slabs measuring 125 x 125 x 2 mm were compression moulded from pure Liten BB 10 and Bralen RB 2-62. Also compression moulded were slabs from both PE containing added 5 and 10 % (w/w) KH. From every produced lot two slabs were cut out and tested. Blending of compounds (weighed-in quantity 40 g) proceeded in a Brabender Plasti-Corder mixer (Germany) for 8 min at 180 °C and 23 rpm. The mixture blended in the mixer was placed in a compression mould in a heated press (VUGPT, the Czech Republic); pre-heating for 11 min at 180 °C; compression moulded for 6 min at 180 °C and pressure 0.1 MPa; cooling at 40 °C ($dt/d\tau = 20\text{ °C/min}$) in cold moulding press (the Czech Republic) at 20 MPa.

Testing of slabs

Test specimens and samples were cut out of the slabs and following tests were performed. Tensile tests were performed in accord with EN ISO 527-2 on Instron tester (Norwood, USA), rate of specimen stress was 100 mm/min. The result of tensile tests was determination of yield stress (σ), yield strain (ϵ) and Young's tensile modulus (E). Five parallel determinations were performed from every batch; results are presented as arithmetic mean and standard deviation.

Thermal stability of samples was determined by TGA. Tests were performed in open platinum crucibles by thermogravimetric analyzer TGA Q500 (TA Instruments, New Castle, USA); weighed amount of sample was approx. 10 mg and measurements were taken in temperature interval 20 – 600 °C, $dt/d\tau = 10\text{ °C/min}$ in protective nitrogen atmosphere (40 ml/min).

Determination of crystallinity applied the DSC (Mettler-Toledo DSC 1, USA) in accordance with ISO 11357-3. A sample weighing about 10 mg compressed in aluminium dishes was exposed to thermal stress in two stages (heating and cooling) in thermal interval 25-200 °C, $dt/d\tau = 10\text{ °C/min}$. Crystallinity was calculated according to formula [35]:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m(100\%)} * 100 \quad (1)$$

where X_c is fraction of crystalline phase in polymer (%), ΔH_m is change in enthalpy during melting or crystallisation of sample (J/g), $\Delta H_m(100\%)$ is change in enthalpy during melting or crystallisation of 100 % crystalline polymer (J/g) (calculated table value for PE is 293 J/g).

Microscopic analysis was performed on optical microscope Olympus BX41 (Japan) with a polarising filter; samples for microscopic analysis were prepared by cutting out test specimens measuring 3.0 x 1.0 cm with a microtome knife (Leica RM2265, Germany) and preparing lamellas of 15 μm thickness.

Results and discussion

Mechanical properties

Results of tensile tests on samples prepared from pure Liten and Bralen and on samples filled with 5 and 10 % KH are summarised in Table 2.

Table 2: Mechanical properties of PE based slabs

	Yield strain $\epsilon \pm \text{SD} (\%)$	Yield stress $\sigma \pm \text{SD} (\text{MPa})$	Young's tensile modulus $E \pm \text{SD} (\text{MPa})$
Liten	19.5 ± 0.4	20.6 ± 0.4	181.0 ± 3.0
Liten + 5 % KH	18.1 ± 0.7	20.8 ± 0.7	198.9 ± 4.5
Liten + 10 % KH	16.0 ± 0.7	21.1 ± 0.4	211.5 ± 7.9
Bralen	32.0 ± 0.7	9.8 ± 0.2	66.2 ± 1.5
Bralen + 5 % KH	27.3 ± 0.6	10.5 ± 0.1	81.7 ± 3.1
Bralen + 10 % KH	26.7 ± 0.6	11.2 ± 0.1	82.6 ± 1.0

When KH is added, Liten and Bralen show same tendencies in changes of investigated mechanical properties. With a 5 % or 10 % filling with KH, Liten showed reduced yield strain (ϵ) by 7.2 % and 18 %; with Bralen the reduction was 14.7 % and 16.6 %. It is obvious that with an addition of 5 % KH, the reduction of ϵ in Liten is lower by about a half than in Bralen; when added KH is 10 %, the drop of ϵ in both polymers is about the same. When added KH was 5 % and 10 %, Liten showed a very slight increase in yield stress (σ) - by 1.0 % and 2.4 %; Bralen showed increases of 7.1 % and 14.3 %. When 5 % KH was added, increase in σ was about 7 times greater than with Liten; when 10 % was added, this difference was about 5.5 times greater. When Liten was filled with 5 and 10 % KH, the Young's tensile modulus (E) increased by 9.9 and 16.9 %; with Bralen increased E is about the same in both cases – 23.4 % and 24.8 %. With 5 % added KH in Bralen, increased E is about 2.4 times greater than with added Liten; this difference is about 1.5 times greater if the addition is 10 %.

Thermal properties

TG curves of a sample of pure Liten and of Liten filled with 5 and 10 % KH are indicated in Figure 1 and Figure 2 shows curves of pure Bralen and Bralen filled with 5 and 10 % KH; for the sake of comparison, also the TG curve of air-dry KH. The TG curve of KH (Figures. 1 and 2) shows a first mass loss ($\approx 3\%$) at 103 °C and is related to evaporation of free humidity from KH. Up to about 210 °C the mass loss of KH is not too prominent ($\approx 9.6\%$) and is related to evaporation of structure-bound water from the sample. Above 210 °C, fast thermal breakdown of KH appears, and KH is fully degraded above 530 °C; 16.5 % remnants are inorganic substances contained in KH.

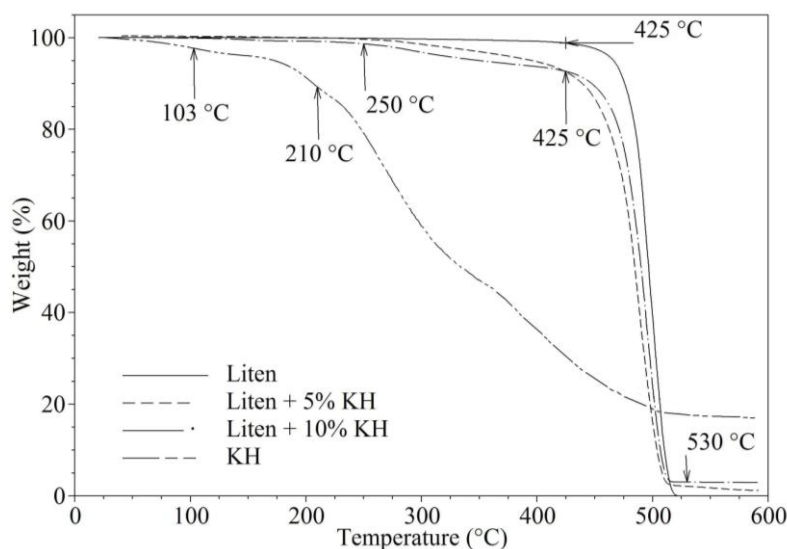


Figure 1: TG curves the pure Liten samples, Liten samples filled with 5 and 10 % KH and KH

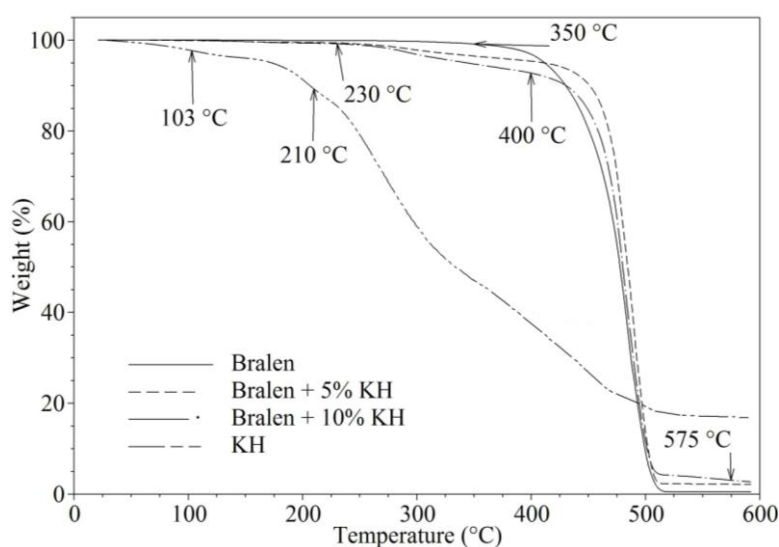


Figure 2: TG curves the pure Bralen samples, Bralen samples filled with 5 and 10 % KH and KH

In Figure 1 it can be seen that with pure Liten almost no mass decrement appears up to about 425 °C (1 % loss produced by remnant bonded humidity). At temperatures above 450 °C a fast onset of thermal breakdown takes place and at a temperature around 530 °C the compound is completely degraded, the decrement in sample mass is 100 %. Liten samples filled with 5 and 10 % have very similar course of TG curves, slightly unlike pure Liten. Up to 250 °C the loss in mass of both samples filled in this way is minimal (0.3 % with Liten containing 5 % KH and 1.3 % with Liten containing 10 % KH) and is caused by evaporation of moisture contained in KH from the composite matrix of Liten + KH. Above 250 °C, a slow progressive breakdown of KH contained in the matrix of composite sample is quite obvious; at 425 °C, the loss in mass of both filled materials is about 7.4 %. Above 425 °C, a fast onset of thermal breakdown of the whole matrix takes place, and above 530 °C the sample is completely degraded, remnant mass of both composite materials is less than 2.5 % and represents the remaining mineral fraction contained in the added KH.

In the case of Bralen and its filling with KH, the course of TG curves (see Figure 2) is similar to Liten. Pure Bralen is thermally less stable than Liten; the same is true of Bralen filled with KH. At temperatures rising to about 350 °C, almost no loss in mass appears (loss of 0.8 % is caused by remnant bonded humidity). At temperatures above 375 °C a fast onset of thermal breakdown takes place, and at temperatures around 530 °C the material is completely degraded; the loss in sample mass is 99.5 %. Bralen samples filled with 5 and 10 % KH have a similar course of TG curves, slightly different from pure Bralen. Up to about 230 °C, loss in mass of both samples filled in this way is minimal (0.7 % with Bralen containing 5 % KH and 0.8 % with Bralen containing 10 % KH) and is caused by evaporation of moisture contained in KH from the composite matrix of Bralen + KH. Above 230 °C, slow gradual breakdown of KH contained in the matrix of composite sample is quite obvious. At 400 °C, the loss in mass of Bralen filled with 5 % KH is 4.6 % and 7.2 % with Bralen filled with 10 % KH; above this temperature fast thermal breakdown of the whole matrix starts, and at a temperature above 530 °C the substance is completely degraded. The remnant mass of both composite materials is less than 2.5 % and represents the remaining mineral fraction contained in the added KH.

DCS curves representing the thermal section for calculating crystallisation of a sample of pure Liten and Liten filled with 5 and 10 % KH are indicated in Figure 3, and Figure 4 shows curves of pure Bralen and of Bralen filled with 5 and 10 % KH. From curves it is obvious that neither melting temperature (T_m) nor crystallisation temperature (T_c) undergo prominent changes with added KH. With samples of Liten, $T_m \approx 130$ °C and $T_c \approx 114$ °C. The same is true of Bralen samples, where $T_m \approx 115$ °C and $T_c \approx 97$ °C. Greater changes may be seen with values of individual surfaces under peaks, from which following

contents of crystal structure were calculated; results of determined crystallinity of samples prepared from pure Liten and Bralen and of samples filled with 5 and 10 % KH are summarised in Table 3.

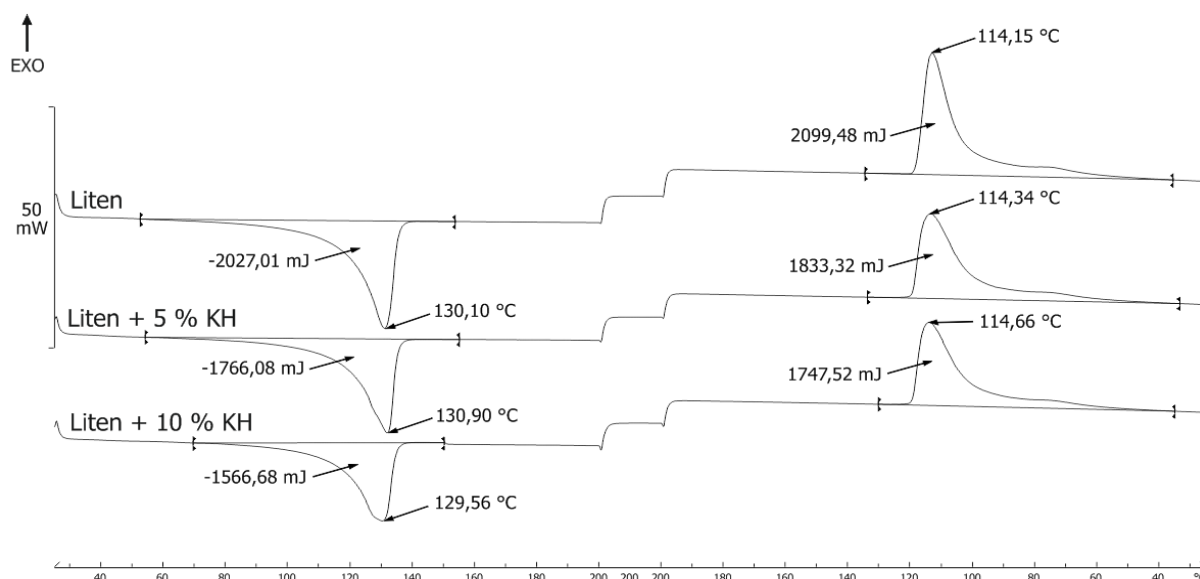


Figure 3: DSC curves the pure Liten samples, Liten samples filled with 5 and 10 % KH

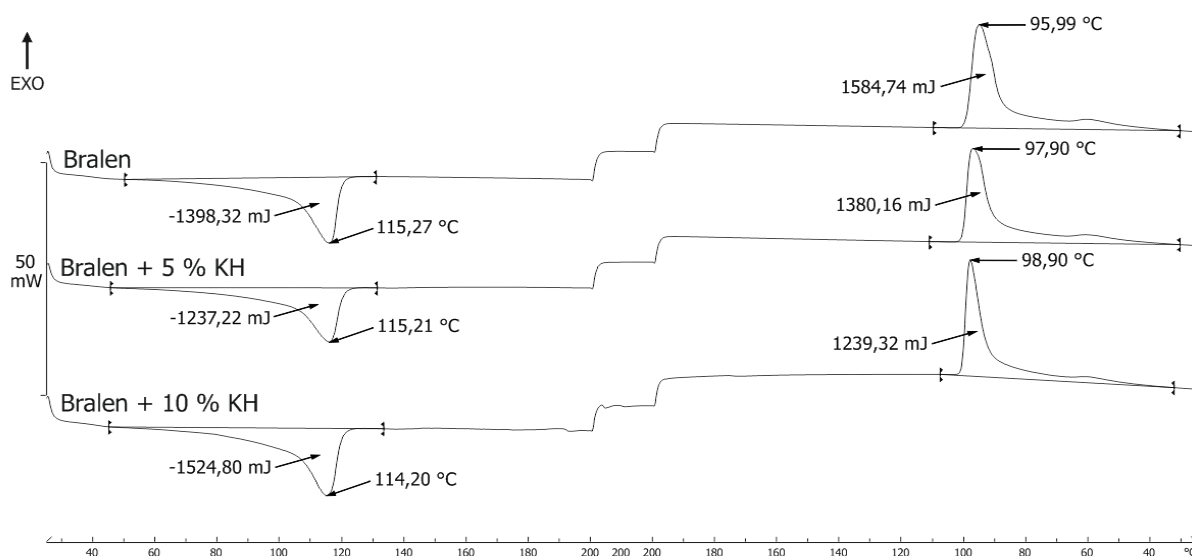


Figure 4: DSC curves the pure Bralen samples, Bralen samples filled with 5 and 10 % KH

Table 3: Crystallinity of PE based slabs (%)

	Sample heating up	Sample cooling
Liten	54	56
Liten + 5 % KH	53	55
Liten + 10 % KH	45	50
Bralen	33	37
Bralen + 5 % KH	32	36
Bralen + 10 % KH	26	31

It may be seen that the crystallinity of same samples is always slightly higher in case calculation was based on values read during cooling of samples; this is probably caused by cooling rate during measuring on DSC (10 °C/ min) being only half that of cooling rate of slabs in cold moulding press (20 °C/min). When measuring DSC, samples have a longer time for producing a crystal structure than in pressing, and thus also higher crystallinity.

Crystallinity of a pure Liten sample is 54 % (calculated from sample heating up) and 56 % (calculated from sample cooling). With the degree of filling with KH, crystallinity decreases and when KH content is 10 %, crystallinity is lower by 16.7 % (calculated from sample heating up) and 10.7 % (calculated from sample cooling). Crystallinity of a pure Bralen sample is lower by 33 % (calculated from sample heating up) and 37 % (calculated from sample cooling). Crystallinity is reduced with increasing KH filling, and when KH addition is 10 %, crystallinity is 21.2 % (calculated from sample heat up) or 16.2 % (calculated from sample cooling) lower.

Morphological study

Results of morphological analysis applying PLM to pure Liten and Liten filled with 5 and 10 % KH are indicated in Figure 5, and Figure 6 shows photographs of pure Bralen and of Bralen filled with 5 and 10 % KH; magnified 200 times. Figure 5a shows no discernible spherulites of crystalline structure. A sample of Liten filled with 5 % KH is shown in Figure 5b. It is apparent that KH (dark spots) is unequally distributed in the PE matrix, KH particles are separated, do not form aggregates and their size ranges from about 30 to 150 µm. This is similar to Liten filled with 10 % KH (Figure 5c) where KH is more evenly distributed in the PE matrix. Independent KH particles of about the same size as in 5% filling are discernible but also smaller aggregates of unequal size (dark spots) can be seen. In Figure 6a very small spherulites can be observed with pure Bralen and these are produced by crystalline structure of the material. A sample of Bralen filled with 5 % KH is shown in Figure 6b. It is obvious that KH (dark spots) is unevenly distributed in PE matrix, KH particles are separated, do not produce aggregates and their size ranges up to about 100 µm. A different situation is with Bralen filled with 10 % KH (Figure 6c), where KH is more evenly distributed in the PE matrix. In this case, as opposed to 5 % filling, KH produces aggregates of irregular magnitude (dark spots) and in some places (dark) bands of KH can also be observed. When comparing both filled types of PE, the difference is obvious with 10 % KH filling. With Liten, KH particles are more evenly distributed both when separated and also in smaller aggregates; with Bralen, aggregates of KH particles are considerably greater and produce bands.

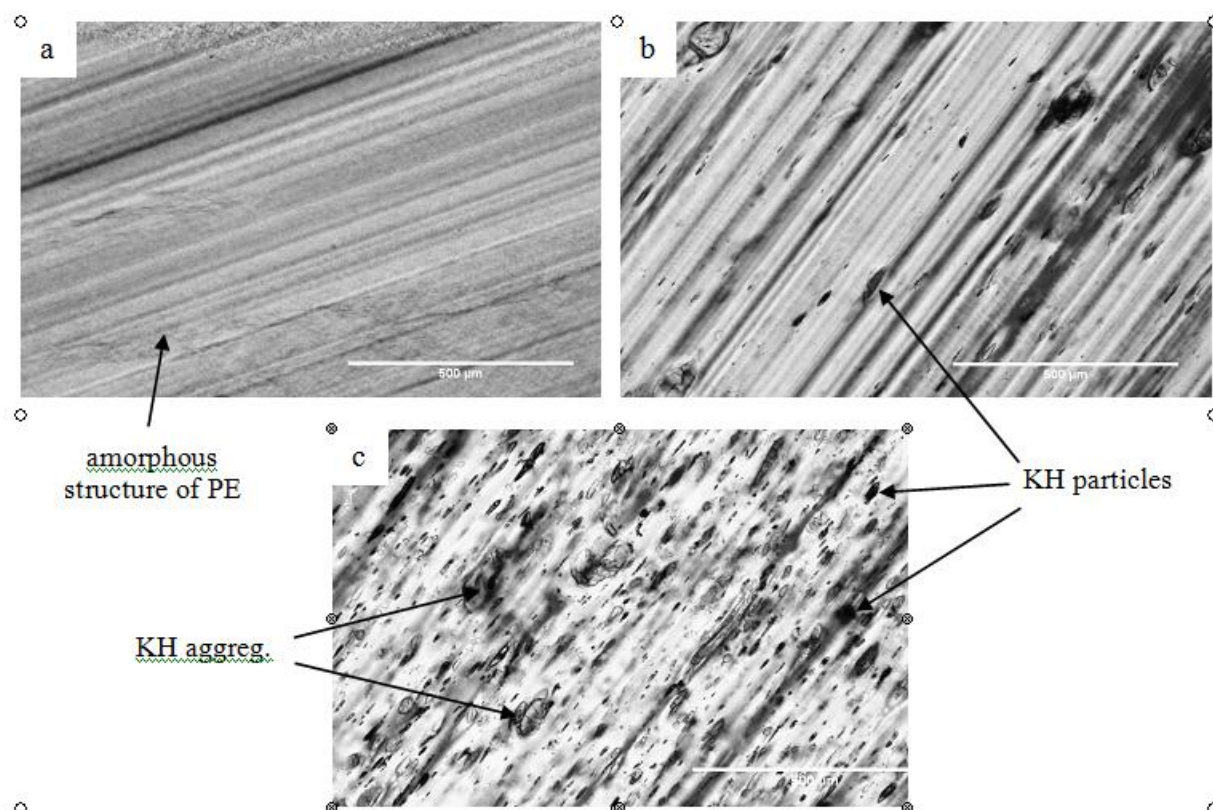


Figure 5: PLM micrographs of the surfaces of the Liten samples

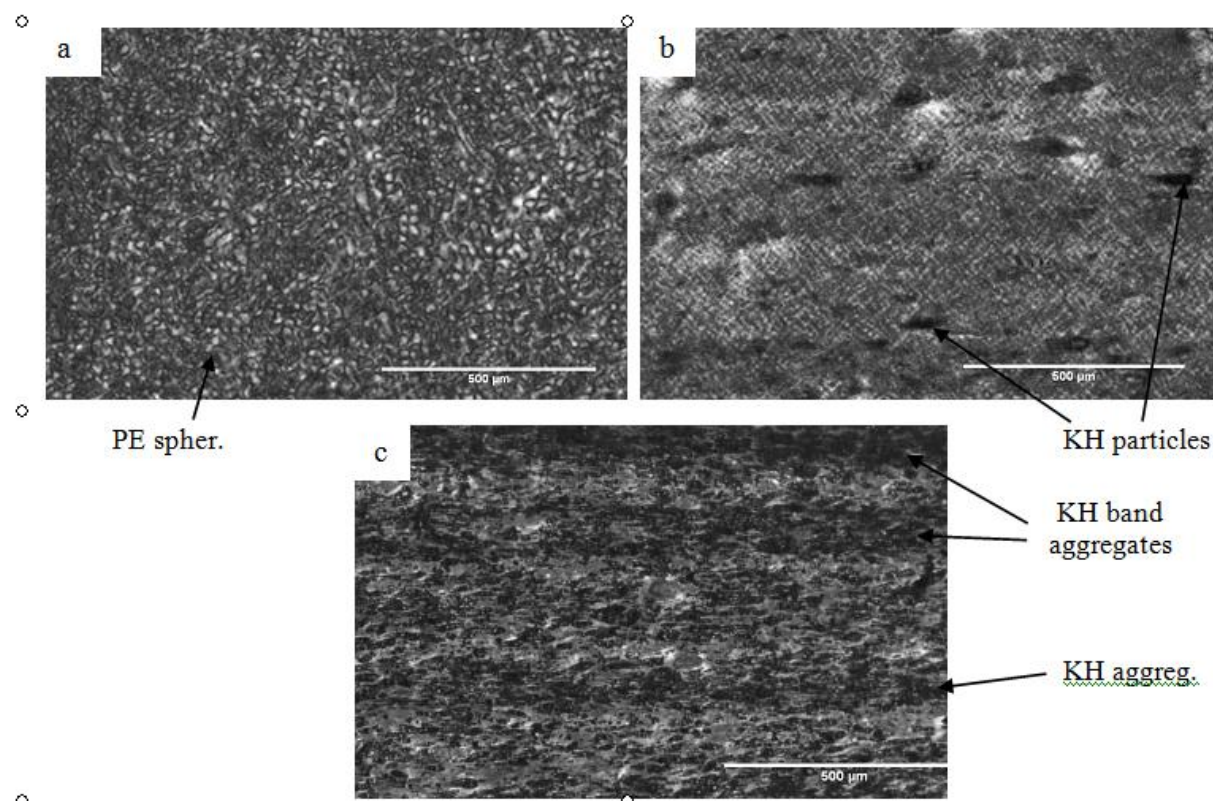


Figure 6: PLM micrographs of the surfaces of the Bralen samples

Conclusion

The addition of 5 and 10 % keratin hydrolysate (KH) to two commercially produced types of PE (Liten and Bralen) do not show in a greater deterioration of mechanical and thermal properties of slabs. In the case of 10 % filling, as opposed to pure Liten and Bralen, composite slabs recorded a decrease in ϵ of 18 % with Liten and 16.6 % with Bralen; in the case of E it was an increase of 16.9 % with Liten and 24.8 % with Bralen, and in the case of σ it was an increase of 2.4 % with Liten and 14.3 % with Bralen. A fast onset of composite thermal breakdown appears with Liten from about 425 °C, and from about 375 °C with Bralen. KH affects crystallinity of the prepared polymer matrix (increased addition is accompanied with decreased crystallinity) but affects neither melting temperature nor crystallisation temperature. It was found in morphological studies that in the case of 10-% KH filling, Liten has KH particles more evenly distributed independently or in the form of smaller aggregates, but Bralen recorded considerably greater aggregates of KH particles producing bands.

Acknowledgement

This article was written with support of the project IGA/FT/2014/014 and IGA/FT/2015/007 of Tomas Bata University in Zlín. Authors also thank to Dr. Vladimír Pavlínek from Centre of Polymer Systems for financial support at language editing.

References

- [1] Barone J.R., Schmidt W.F.: *Effect of formic acid exposure on keratin fiber derived from poultry feather biomass*. Bioresour Technol, 97, 233 (2006).
- [2] Gousterova A., Nustorova M., Goshev I., Christov P., Braikova D., Tishinov K., Haertle T., Nedkov P.: *Alkaline hydrolysate of waste sheep wool aimed as fertilizer*. Biotechnol Biotechnol Equip, 17, 140 (2003).
- [3] Gusta R., Ramnani P.: *Microbial keratinases and their prospective applications: an overview*. Appl Microbiol Biotechnol, 70, 21 (2006).
- [4] Brandelli A.: *Bacterial keratinases: useful enzymes for bioprocessing agroindustrial wastes and beyond food*. Bioprocess Technol, 1, 105 (2008).
- [5] Magdassi S.: *Delivery systems in cosmetics*. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp, 123–124, 671 (1997).
- [6] Wiegmann H.D., Kamath Y.K., Ruestsch S.B., Busch P., Tesmann H.: *Characterization of surface deposits on human hair fibres*. J Soc Cosmet Chem, 44, 387 (1990).
- [7] Martelli S.M., Moore G., Paes S.S., Gandolfo C., Laurindo J.B.: *Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films*. LWT-Food Sci Technol, 39, 292 (2006).
- [8] Moore G.R.P., Martelli S.M., Gandolfo C., Sobral P.J.A., Laurindo J.B.: *Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films*. Food Hydrocolloids, 20, 975 (2006).
- [9] Yamauchi A., Yamauchi K., In: Protein based films and coatings (Gennadios A. ed.), 1st edn. CRC Press, Boca Raton 2002.
- [10] Gharsallaoui A., Readout G., Chambin O., Voilley A., Saurel R.: *Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview*. Food Res Int, 40, 1107 (2007).
- [11] Coward-Kelly G., Agbogbo F.K., Holtzapple M.T.: *Lime Treatment of keratinous materials for the generation of highly digestible animal feed: 2. Animal hair*. Bioresour Technol, 97, 1344 (2006).
- [12] Vasileva-Tonkova E., Gousterova A., Neshev G.: *Ecologically safe method for improved feather wastes biodegradation*. Int Biodeterior Biodegrad, 68, 1008 (2009).
- [13] Nelson G.: *Application of microencapsulation in textiles*. Int J Pharm, 242, 55 (2002).
- [14] Nelson G.: *Microencapsulation in textile finishing*. Color Technol, 31, 57 (2008).

- [15] Markus A., Linder Ch., In: Microencapsulation: methods and industrial applications (Benita S., ed.), 1st edn. Taylor & Francis, New York 2005.
- [16] Karthikeyan R., Balaji S., Chandrababu N.K., Sehgal P.K.: *Horn meal hydrolysate–chromium complex as a high exhaust chrome tanning agent—pilot scale studies*. Clean Technol Environ Policy, 10, 295 (2008).
- [17] Rouse J.G., Van Dyke M.E.: *A review of keratin-based biomaterials for biomedical applications*. Materials, 3, 999 (2010).
- [18] Fortunati A.E., Aluigi A., Armentano I., Morena F., Emiliani C., Martinoc S., Santulli C., Torre L., Kenny J.M., Puglia D.: *Keratins extracted from Merino wool and Brown Alpaca fibres: Thermal, mechanical and biological properties of PLLA based biocomposites*. Mater Sci Eng C, 47, 394 (2015).
- [19] Flores-Hernández C.G., Colín-Cruz A., Velasco-Santos C., Castaño V.M., Rivera-Armenta J.L., Almendarez-Camarillo A., García-Casillas P.E., Martínez-Hernández A.L.: *All green composites from fully renewable biopolymers: chitosan-starch reinforced with keratin from feathers*. Polymers 6, 686 (2014).
- [20] Tanase C.E., Spiridon I.: *PLA/chitosan/keratin composites for biomedical applications*. Mater Sci Eng C 40, 242 (2014).
- [21] Choi J., Panthi G., Liu Y., Kim J., Chae S-H., Lee C., Park M., Kim H-Y.: *Keratin/poly (vinyl alcohol) blended nanofibers with high optical transmittance*. Polymer 58, 146 (2015).
- [22] Lukubira S., Ogale A.: *Calendered linear low-density polyethylene consolidated meat and bone meal composites*. J Appl Polym Sci, 131, 41145 (2015).
- [23] Kim N.K., Lin R.J.T., Bhattacharyya D.: *Extruded short wool fibre composites: Mechanical and fire retardant properties*. Composites Pt B, 67, 472 (2014).
- [24] Mokrejs P., Hrnčíř J., Janáčová D., Vasek V., Svoboda P.: *Processing poultry feathers into keratin hydrolysate through alkaline-enzymatic hydrolysis*. Waste Manage Res, 29, 260 (2011).
- [25] Mokrejs P., Hrnčíř J., Janáčová D., Svoboda P.: *Processing keratin waste of meat industry*. Asian J Chem, 24, 1489 (2012).
- [26] Barone J.R., Schmidt W.F.: *Polyethylene reinforced with keratin fibers obtained from chicken feathers*. Compos Sci Technol, 65, 173 (2005).
- [27] Barone J.R., Schmidt W.F., Liebner C.H.F.E.: *Compounding and molding of polyethylene composites reinforced with keratin feather fiber*. Compos Sci Technol, 65, 683 (2005).
- [28] Barone J.R.: *Polyethylene/keratin fiber composites with varying polyethylene crystallinity*. Compos Pt A Appl Sci Manuf, 36, 1518 (2005).
- [29] Aluigi A., Vineis C., Varesano A., Mazzuchetti G., Ferrero F., Tonin C.: *Structure and properties of keratin/PEO blend nanofibres*. Eur Polym J, 44, 2465 (2008).
- [30] Aluigi A., Vineis C., Ceria A., Tonin C.: *Composite biomaterials from fibre wastes: Characterization of wool-cellulose acetate blends*. Compos Pt A Appl Sci Manuf, 39, 126 (2008).
- [31] Wool R.P., In: Bio-based polymers and composites (Wool RP, Sun XS eds), 1st edn. Elsevier Academic Press, Amsterdam 2005.
- [32] Mokrejs P., Krejci O., Svoboda P.: *Producing keratin hydrolysates from sheep wool*. Oriental J Chem, 27, 1303 (2011).
- [33] Mokrejs P., Krejci O., Svoboda P., Vasek V.: *Modeling technological conditions for breakdown of waste sheep wool*. Rasayan J Chem, 4, 728 (2011).
- [34] Davidek J., Hrdlicka J., Karvanek M., Pokorny J., Seifert J., Velisek J.: Handbook of Food Analysis. SNTL, Prague 1985.
- [35] Wunderlich B.: Macromolecular Physics: volume 3, Crystal Melting. Academic Press, London 1980.

Desky připravené z polyethylenu plněného keratinovým hydrolysátem

Ondřej KREJCI^a, Pavel MOKREJŠ^{a*}, Lubomír BENICEK^a, Dagmar JANACOVA^b, Petr SVOBODA^a

^a Department of Polymer Engineering, Faculty of Technology, Tomas Bata University in Zlin, Vavreckova 275, 760 01 Zlin, The Czech Republic,
e-mail: mokrejs@ft.utb.cz

^b Department of Processing Control and Applied Computer Science, Faculty of Applied Informatics, Tomas Bata University in Zlin, Nad Stranemi 4511, 760 05 Zlin, The Czech Republic

Souhrn

Keratinový hydrolysát (KH) je vodorozpustný produkt připravený z odpadů masného a potravinářského průmyslu (ovčí vlna, drůbeží peří). Předložený příspěvek se zabývá přípravou desek ze 2 komerčních typů polyethylenu (PE) plněných KH (5 a 10 %, w/w). Desky byly připraveny lisováním za běžných podmínek pro zpracování PE. U připravených desek byly provedeny tahové zkoušky, termogravimetrická analýza (TGA), diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) ke stanovení krystalinity a polarizační mikroskopická analýza. Cílem bylo připravit kompozit na bázi PE a KH, který by se svými mechanickými a tepelnými vlastnostmi blížil čistému PE. Se zvyšujícím se přírůstkem KH se snižuje krystalinita polymerní matrice, T_m a T_c se nemění. 10% plnění PE KH se neprojevuje na výrazném zhoršení mechanických a tepelných vlastností desek a je pro většinu aplikací (desky, profily, nádoby, obalové materiály) dostačující.

Klíčová slova: kompozit, krystalinita, keratinový hydrolysát, mechanické vlastnosti, morfologie, polyethylen.

Charakterizace strusky ze zařízení pro energetické využití odpadů

**Aneta KRAUSOVÁ^{a,b}, Michal ŠYC^a, Radovan ŠOMPLÁK^c, Martin PAVLAS^c,
Petra KAMENÍKOVÁ^a**

^aÚstav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Laboratoř procesů ochrany prostředí, Rozvojová 1/135, 165 02 Praha 6 – Suchbát, e-mail: krausova@icpf.cas.cz,

^bVŠCHT v Praze, Ústav energetiky, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice,

^cVUT v Brně, Ústav procesního inženýrství, Technická 2896/2, 616 69 Brno.

Souhrn

Struska ze spaloven komunálních odpadů obsahuje řadu cenných materiálů, zejména železné a neželezné kovy, které mohou být využity jako druhotná surovina. Minerální zbytek, po vytěžení cenných složek, je dále vhodné využít jako náhradu přírodních surovin ve stavebním průmyslu. V České republice je linka pro získávání neželezných kovů instalována na spalovně SAKO Brno, ostatní dvě spalovny separují pouze železný šrot. Pro posouzení využitelnosti a při rozhodování o aplikaci vhodné technologie pro úpravu strusky je nezbytná znalost jejích fyzikálních vlastností a materiálového složení, které je značně variabilní a závislé na složení spalovaného odpadu. Analýzou strusky z českých spaloven bylo stanoveno následující materiálové složení: 10 – 24 % sklo, 2 – 4 % keramika a porcelán, 12 – 17 % magnetická frakce, 1,1 – 4,5 % železný šrot, 1,3 a 2,4 % neželezné kovy, 40 – 70 % reziduální frakce s částicemi pod 2 mm. Obsahy jednotlivých složek byly studovány s ohledem na granulometrii. Dále byly sledovány změny složení v závislosti na charakteru svozové oblasti spaloven a na základě získaných výsledků byl nastíněn ekonomický potenciál získávání kovů.

Klíčová slova: struska, energetické využití odpadů, separace kovů, komunální odpad

Úvod

Zpracování komunálních odpadů (KO) v zařízeních pro energetické využití odpadů (ZEVO) je důležitým článkem systému odpadového hospodářství. Moderní trendy ukazují, že ZEVO mohou, kromě využití energetického obsahu odpadu, participovat také na recyklaci některých cenných složek, zejména kovů, případně skla a to především ze strusky, která tvoří majoritní podíl tuhých zbytků po spalování odpadů, ve výjimečných případech i z popílku.

Struska ze spalování KO obsahuje řadu materiálů, které mohou být dále využity jako druhotné suroviny, zejména železné a neželezné kovy, některé vzácné kovy a kovy vzácných zemin nebo například sklo. Minerální frakce je po vytěžení cenných surovin vhodnou náhradou přírodních materiálů ve stavebním průmyslu. Složení strusky odpovídá složení spalovaného odpadu, které je variabilní v závislosti na lokalitě ZEVO, tedy na charakteru osídlení, systému a efektivitě odděleného sběru druhotných surovin atd. Vliv na složení může mít také roční období nebo použitá technologie ZEVO. V ČR jsou v současnosti v provozu tři ZEVO, která vyprodukují zhruba 160 000 tun strusky ročně. Struska je v ČR využívána především jako materiál pro technické zabezpečení skládek. Většina strusky je tedy umístěna na skládku včetně cenných kovových materiálů, které by bylo možné dále využít. Linka pro získávání železných a především také neželezných kovů je instalována na spalovně SAKO Brno. Zbylé dvě spalovny prozatím separují pouze železný šrot.

Běžně využívané technologie pro získávání kovů jsou založeny na suchých mechanických separačních procesech. Spalovny jsou standardně vybaveny magnetickým separátorem pro získávání železného šrotu. K separaci neželezných kovů jsou využívány především vířivé proudy (ECS-eddy current separator). Konvenční separace kovů je obvykle prováděna jednokrokově po roztřívání na hrubou a jemnou frakci, kdy se hranice síťování pohybuje mezi 20 a 40 mm. Kvůli širokému rozmezí

velikostí částic, přítomnosti jemných částic a vlhkosti strusky (zhruba 20–25 %) jsou tyto postupy obvykle využitelné pro separaci kovových částic s velikostí nad 8 – 10 mm. Účinnost separace železných kovů se pak pohybuje zhruba mezi 60–80 % a mezi 20 – 30 % pro neželezné kovy (Koralewska, 2013). Pro zvýšení účinnosti vířivých proudů, ale také magnetické separace, je vhodné zařazení předúpravy strusky, která může zahrnovat tzv. stárnutí, při kterém struska ztrácí nežádoucí vlhkost. Dále rozdělení na více velikostních frakcí, které jsou zpracovávány odděleně. Jako vhodné se také ukazuje drcení hrubé frakce pro uvolnění kovů z aglomerátů vznikajících v průběhu spalovacího procesu.

Práce je zaměřena na stanovení materiálového složení vzorků strusky ze dvou ZEVO v ČR (Termizo Liberec a ZEVO Malešice). U analyzovaných vzorků strusky byla stanovena distribuce velikosti částic a její vliv na materiálové složení. Vzorky strusky byly tříděny na sklo, keramiku a porcelán, magnetickou frakci, železný šrot, neželezné kovy, nespálený organický materiál a reziduální frakci. Obsahy jednotlivých složek byly studovány s ohledem na granulometrii. Dále byly sledovány změny složení v závislosti na lokaci spaloven. Na základě získaných výsledků byl dále nastíněn ekonomický potenciál získávání kovů.

Experimentální část

Odběr vzorků

Analyzovány byly vzorky strusky ze dvou českých spaloven, a sice ze ZEVO v Malešicích a v Liberci. Odběry vzorků byly jak v pražské, tak v liberecké spalovně provedeny certifikovanou odběrovou skupinou. Informace o odběrech vzorků jsou uvedeny v tabulce 1. V ZEVO Malešice byly vzorky odebírány na konci dopravníku strusky po magnetické separaci. V případě liberecké spalovny byl místem odběru vzorků kontejner sloužící pro odvoz strusky z areálu spalovny, taktéž po magnetické separaci.

Tabulka 1: Přehled informací o odběrech analyzovaných vzorků

Vzorek	Místo odběru	Datum odběru	Hmotnost [kg]
P1	ZEVO Malešice	2. – 4., 8. 7. 2014	115
P2	ZEVO Malešice	27. – 31. 10. 2014	120
P3	ZEVO Malešice	4. – 8., 11., 12. 5. 2015	272
L1	Termizo Liberec	16. – 20. 6. 2014	84
L2	Termizo Liberec	22. – 24. 10., 27. 10. 2014	90

Analýza materiálového složení

Vzorky strusky byly nejprve vysušeny při laboratorních podmínkách. Po vysušení následovalo stanovení distribuce velikosti částic síťováním mezi následujícími 8 velikostních frakcí: 0 – 2 mm, 2 – 4 mm, 4 – 6 mm, 6 – 8 mm, 8 – 15 mm, 15 – 20 mm a nad 20 mm.

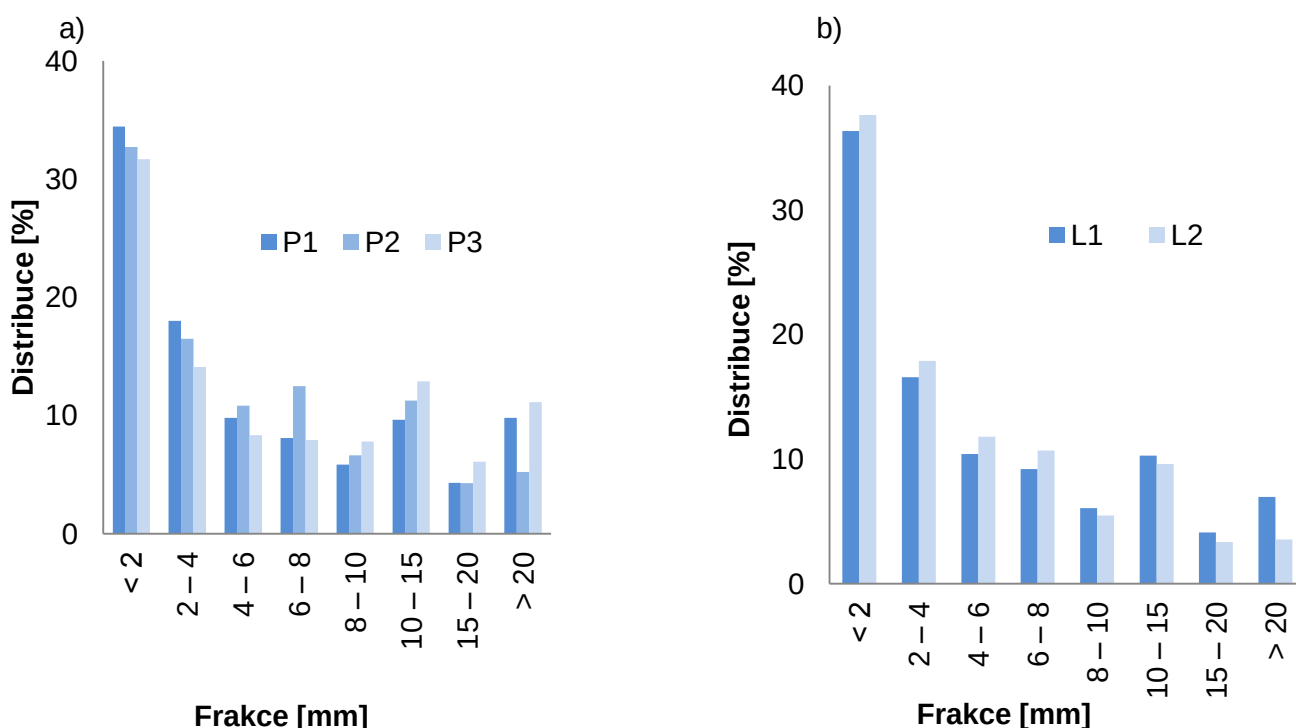
Získané velikostní frakce (mimo frakcí pod 2 mm) byly analyzovány pro stanovení materiálového složení. Prvním krokem analýzy byla separace magnetické frakce a železného šrotu pomocí magnetického separátoru. Nemagnetický zbytek byl dále ručně tříděn na sklo, keramiku a porcelán, neželezné kovy, nespálený organický materiál a reziduální frakci. Kovové částice jsou velmi často aglomerovány s dalšími materiály. Z důvodu přesnějšího stanovení celkového obsahu kovů ve strusce byly magnetické a reziduální frakce nad 4 mm opakovaně drceny, pro uvolnění kovových částic z aglomerátů. U frakce 2 – 4 mm byl stanoven obsah hliníku pomocí reakce v alkalickém prostředí za současného uvolňování vodíku, kdy je objem vygenerovaného vodíku úměrný obsahu kovového hliníku ve vzorku.

Nemagnetické kovy získané manuální separací byly dále tříděny na barevné, lehké a těžké kovy. Barevné kovy byly identifikovány vizuálně. Ostatní kovy byly roztříděny pomocí roztoku polywolframanu sodného (hustota 2820 kg/m³ při 20 °C), kdy kovy s hustotou nižší než je hustota roztoku, tedy hliník a jeho slitiny, plavou na hladině, zatímco kovy s vyšší hustotou klesnou ke dnu.

Výsledky

Výsledky analýzy materiálového složení

Jedním z rozhodujících faktorů pro materiálové využití strusky je vhodná granulometrie. Zjištěné distribuce velikosti částic jsou uvedeny na obrázku 1. U vzorků z obou spaloven, ačkoli byly odebrány s delším časovým odstupem, jsou distribuce velikostí částic velmi podobné a nevykazují výraznější odchylky. Lze tedy říci, že při odběru vícedenních integrálních vzorků vzniká průměrný vzorek jehož granulometrie je stálá v čase. Distribuce velikosti částic jsou shodné u vzorků pocházejících z jedné spalovny, ale také při porovnání vzorků mezi spalovnami.



Obrázek 1: Distribuce velikosti částic vzorků strusky: a) P1-P3, b) L1 a L2

Celkové složení všech analyzovaných vzorků, získané rozбором frakcí nad 2 mm, je uvedené v tabulce 2. Frakce pod 2 mm byla, vzhledem ke svému významnému podílu ve strusce, zahrnuta do celkové bilance jako samostatná složka.

Z výsledků vyplývá vysoký podíl skla v rozmezí 10 – 24 %. Významný podíl hmotnosti tvořilo sklo zejména ve frakcích mezi 6 a 20 mm, jak je vidět v tabulce 3 a 4. Zhruba 65 % skla tvoří transparentní střepy bez intenzivního znečištění, které mohou být recyklovatelné. Zbytek skla tvoří skelné aglomeráty, u kterých nelze zpětné získání očekávat, či skleněné střepy s napečenými částicemi popela, které by bylo nutné pro recyklaci mechanicky odstranit.

Obsah keramiky a porcelánu se pohyboval v rozmezí 1,8 – 5,2 % a jeho největší podíl, mezi 50 a 70 %, byl zastoupen ve frakcích nad 15 mm.

Nespálený organický materiál se skládal především z kusů papíru, dřeva, plastů nebo různých syntetických i přírodních vláken. Jeho obsah se ve vzorcích pohyboval mezi 0,3 a 1,0 %. Ve všech případech byly tedy zjištěny hodnoty výrazně pod 5 %.

Obsah železného šrotu je u jednotlivých vzorků poměrně variabilní. V případě ZEVO Malešice se obsah železného šrotu pohyboval kolem 3 a 4 %. Pro Termizo Liberec byl stanoven obsah 1,1 a 2,0 %. Vzhledem ke granulometrii obsah železného šrotu roste s rostoucí velikostí částic (viz tabulky 3 a 4). Vzorky z obou spaloven byly analyzovány po magnetické separaci v provozu spaloven, tudíž byl stanovený obsah železného šrotu pouze zbytkový. Z ročních bilancí materiálových toků spaloven vyplývá, že vyseparovaný železný šrot v ZEVO Malešice tvoří zhruba 6 % z celkového množství vyprodukované strusky (přepočteno na sušinu). V případě Termiza Liberec je tato hodnota zhruba 4 %.

Kromě železného šrotu byly při magnetické separaci odděleny také částice nekovového charakteru s magnetickými vlastnostmi, které byly označeny jako magnetická frakce. Vzhledem ke granulometrii podíl magnetické frakce roste s klesající velikostí částic, tedy opačně než je tomu u železného šrotu (viz tabulky 3 a 4). Výsledky analýzy magnetické frakce ukázaly, že tyto částice obsahují 15 – 20 % železa, kolem 4 % hliníku, 10 % vápníku, a další kovy jako měď, zinek, nebo hořčík v minoritních koncentracích. Magnetické vlastnosti jsou tedy důsledkem přítomnosti sloučenin železa a nejpravděpodobněji jeho oxidů.

Obsah neželezných kovů se pohyboval kolem 2 % v případě ZEVO Malešice. U Termiza Liberec byl zjištěný podíl nižší, a sice 1,3 a 1,4 %. Majoritní podíl všech neželezných kovů tvořil hliník a jeho slitiny, které byly při separaci odděleny jako lehké kovy. XRF analýza hliníkových částic ukázala 90 – 95% obsah hliníku a přítomnost dalších prvků jako 0,6 % hořčíku, 0,1 – 0,6 % mědi, 0,5 – 0,8 % železa, 0,2 % chromu, 0,1 % zinku nebo 2 – 4 % křemíku. Tyto prvky mohou být legurami hliníkových slitin nebo nečistotami, kterými byl hliník kontaminován v průběhu spalovacího procesu. Barevné kovy byly tvořeny převážně mědí a jejími slitinami. Frakce těžkých kovů byla tvořena částicemi z nerezové oceli a slitinami zinku a mědi. Mezi těžkými kovy byly identifikovány také slitiny hliníku s vyššími podíly křemíku a mědi nebo zinku a hořčíku.

Při analýze byl pozorován rozdíl v zastoupení neželezných kovů ve spalovnách. Složení frakce neželezných kovů v případě ZEVO Malešice bylo zhruba následující: 80 % hliníku, 10 % těžkých kovů a 10 % kovů barevných. U Termiza Liberec složení odpovídalo hodnotám: 64 % hliníku, 12 % těžkých kovů a 24 % barevných kovů.

Tabulka 2: Celková bilance materiálového složení všech analyzovaných vzorků sušiny strusky (hm. %)

FRAKCE	P1	P2	P3	L1	L2
Sklo	14,5	24,2	18,4	9,7	12,9
Porcelán a keramika	1,8	3,5	5,2	2,3	2,7
Nespálený org. materiál	0,3	0,3	0,6	1,0	0,6
Magnetická frakce	17,4	11,8	12,2	16,6	16,5
Železný šrot	3,1	4,5	2,7	2,0	1,1
Neželezné kovy	1,7	2,0	2,4	1,4	1,3
Frakce do 2 mm	34,5	32,6	31,7	36,3	37,6
Reziduální frakce	26,7	21,1	26,8	30,7	27,3

Tabulka 3: Složení velikostních frakcí sušiny vzorku P2 (hm. %)

Frakce (mm)	2–4	4–6	6–8	8–10	10–15	15–20	> 20
Sklo	19,3	30,9	43,2	50,6	59,1	42,4	8,2
Porcelán a keramika	0,7	0,8	1,4	4,0	7,1	18,8	23,7
Nespálený org. materiál	0,6	0,5	0,4	0,3	0,4	0,4	0,7
Magnetická frakce	42,3	18,4	7,9	8,5	6,1	6,0	6,9
Železný šrot	2,3	1,8	3,0	4,9	5,2	11,4	41,3
Neželezné kovy	1,9	2,6	3,4	3,9	5,0	2,4	1,6
Reziduální frakce	32,9	45,0	40,7	27,8	17,1	18,6	17,6

Tabulka 4: Složení velikostních frakcí sušiny vzorku L2 (hm. %)

Frakce (mm)	2–4	4–6	6–8	8–10	10–15	15–20	> 20
Sklo	8,7	18,0	27,1	37,3	36,6	17,3	4,2
Porcelán a keramika	0,2	0,8	2,2	5,0	7,7	13,7	24,4
Nespálený org. materiál	0,2	0,7	1,0	0,7	0,8	1,4	6,7
Magnetická frakce	39,6	26,9	25,0	15,0	15,4	15,9	19,8
Železný šrot	0,7	1,1	1,1	1,3	2,5	4,3	8,2
Neželezné kovy	1,6	2,3	2,6	2,3	2,3	2,0	2,1
Reziduální frakce	49,0	50,2	41,0	38,4	34,7	45,4	34,6

Vliv charakteru svozové oblasti

Z analýzy materiálového složení vyplynuly rozdíly ve složení strusky pocházející ze spaloven ZEVO Malešice a Termizo Liberec. Rozdíly byly opakovaně pozorovány u obsahů recyklovatelných složek, tedy u obsahů skla a kovů (viz tabulka 2).

Svozovou oblastí spalovny v Malešicích je především Hlavní město Praha, kde převládá sídlištní typ zástavby, tedy domovní jednotky s více než 8 obyvateli na jedno číslo popisné představující 84 % z celkové zástavby. Pouze 16 % obyvatel žije v zástavbě do 8 obyvatel na jedno číslo popisné (typově se jedná o rodinné domy). Spalovna Termizo Liberec sváží odpad z několika okresů v rámci libereckého kraje. Téměř polovina obyvatel této oblasti (46 %) žije v rodinných domech, čímž se zásadně liší od svozové oblasti pražské spalovny. Data využitá pro analýzu typu zástavby byly čerpány z databáze ČSÚ (sčítání lidu, domů a bytů 2011). Vzhledem k celkové produkci KO a jejich hlavní frakce, směsného komunálního odpadu (SKO) na jednoho obyvatele jsou oblasti prakticky srovnatelné. Liší se nicméně v intenzitě odděleného sběru recyklovatelných surovin. V Praze je v rámci odděleného sběru na jednoho obyvatele separováno větší množství skla, papíru i plastů, zatímco ve svozové oblasti liberecké spalovny je separováno větší množství kovového odpadu. Potřebná data byla poskytnutá agenturou CENIA na základě požadavku autorů. Jednalo se o odpad produkovaný obcemi a občany obce (nebyl zahrnut odpad produkovaný firmami). Data pocházejí z databáze *Informačního systému odpadového hospodářství* (ISOH).

Na základě znalosti charakteru zástavby, produkce odpadů, intenzitě odděleného sběru a předešlých analýz složení SKO v oblastech s charakteristickým typem zástavby (sídlištní zástavba velkého města, sídlištní zástavba menšího města, venkovská zástavba apod.) byl vytvořen matematický model, pomocí něhož lze odhadovat složení SKO v zadané oblasti (metodika odhadu je detailně popsána v Šomplák 2016). Tento přístup byl využit v rozsáhlé studii pro MŽP s názvem *Příprava podkladů pro oblast*

podpory odpadového hospodářství 2014 až 2020. Z odhadu vyplynulo velmi podobné složení SKO v obou prověřovaných svozových oblastech. Obsah kovů se v obou případech pohyboval kolem 2,5 % a obsah skla kolem 7,5 %, z čehož vyplynulo, že složení SKO by nemělo mít v konkrétním případě liberecké a pražské spalovny vliv na složení strusky.

Jako zásadní se nicméně ukázal typ spalovaného odpadu. V pražské spalovně je z 95 % spalován SKO, zbytek je pak tvořen materiálově nevyužitelným KO a dále odpady mimo KO, především živnostenskými odpady, které nemají uplatnění na trhu s druhotnými surovinami a bylo by nutné odstranit je skládkováním. V případě liberecké spalovny tvoří SKO 83 % a podíl spalovaných ostatních odpadů je tak vyšší. Tyto odpady neobsahují sklo ani kovy, a tudíž nenavýšují jejich obsah ve strusce. Typ spalovaného odpadu je tedy významný faktor ovlivňující složení strusky a měl by být brán v potaz při rozhodování o aplikaci technologie pro separaci kovů, případně skla.

Ekonomický potenciál získávání kovů

V této kapitole je uvedeno zjednodušené nastínění ekonomického potenciálu recyklace železných a neželezných kovů na příkladu roční produkce ZEVO Malešice. Spalovnou je ročně vyprodukováno zhruba 77 000 tun surové strusky, tj. při přepočtu na sušinu 62 000 tun. Vzhledem k výsledkům analýzy strusky, je ve strusce obsaženo zhruba 5 700 tun železného šrotu a téměř 1 200 tun neželezných kovů.

Bilance nastiňuje několik scénářů při aplikaci různých technologií pro separaci Fe šrotu a NFe kovů s rozdílnou účinností. Byly zvoleny dvě hranice separace kovových částic, a to 10 mm a 4 mm, dvě účinnosti separace NFe kovů 30 a 85 % a účinnost separace Fe šrotu 85 %. Majoritní podíl Fe šrotu je obsažen v částicích nad 10 mm. Při zpracování částic nad 4 – 10 mm je pak možné získat pouze o 6 hm. % více Fe šrotu než při zpracování frakcí pouze nad 10 mm. Výrazný rozdíl je ovšem u NFe kovů, u kterých je teoreticky možné získat až dvojnásobné množství při zpracování frakce nad 4 mm.

Vytvoření bilance předcházely průzkumy cen jednotlivých kovů na evropském i tuzemském trhu. Zjištěné ceny za prodej železa se pohybovaly v rozmezí 80 – 160 EUR za tunu, za prodej hliníku mezi 800 – 1000 EUR za tunu, za prodej mědi mezi 3500 – 4000 EUR za tunu (Metal prices, 2015; Lamers 2015; ceníky kovového šrotu na tuzemském trhu). Pro výpočet ekonomického potenciálu byly však použity ceny kovů výrazně redukovány oproti těmto hodnotám, neboť cena prodáváného kovu/suroviny je také velmi závislá na čistotě. Pro výpočty byly zvoleny kombinace cen kovů, které mohou v současné době odpovídat cenám z prodeje kovů separovaných ze strusky na tuzemském a zahraničním trhu. První variantou bylo 1000 Kč za tunu Fe šrotu a 7000 Kč za tunu NFe kovů, druhou variantou bylo 2000 Kč za tunu Fe šrotu a 13500 Kč za tunu NFe kovů. Při další frakcionaci NFe kovů na Al, barevné a těžké kovy lze očekávat vyšší cenu za jednotlivé komodity. Orientační tržby z prodeje kovů pro jednotlivé varianty jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5: Orientační tržby z prodeje kovů

Účinnost separace		Orientační tržby (mil. Kč/rok)			
		Nad 10 mm		Nad 4 mm	
Železný šrot	Neželezné kovy	1.	2.	1.	2.
85 %	30%	5,5	10,9	6,8	13,5
85 %	85 %	7,4	14,6	10,6	20,9

Závěr

Na základě analýzy materiálového složení vzorků strusky ze spaloven v Praze-Malešicích a v Liberci bylo zjištěno, že ve strusce je obsaženo 10 – 24 % skla, 2 – 5 % keramiky a porcelánu, 0,3 – 1,0 % nespáleného organického materiálu, magnetická frakce tvořila 12 – 17 %. Obsah železného šrotu se pohyboval kolem 1 – 5 % z celkové hmotnosti strusky, nicméně je nutno podotknout, že jde o zbytkový obsah, neboť vzorky před odběrem ve spalovně prošly magnetickým separátorem. Obsah neželezných kovů se pohyboval mezi 1,3 a 2,4 %. Reziduální frakce spolu s frakcí částic pod 2 mm potom souhrnně

tvořily mezi 50 a 70 %. Částice pod 2 mm mohou samostatně tvořit až 40 % z celkové hmotnosti strusky. Tyto částice nejsou v současné době obvykle zpracovávány a mohou výrazně snižovat účinnost separačních procesů, zejména pokud je struska zpracovávána za vlhka. Jejich oddělení před separací kovů je žádoucí, nicméně technologicky obtížné.

Ze získaných výsledků dále vyplynul vliv granulometrie na složení strusky, kdy bylo například zjištěno, že sklo je kumulováno ve frakcích mezi 6 a 20 mm, že obsah magnetické frakce klesá směrem k hrubým frakcím a naopak podíl železného šrotu tímto směrem roste.

Při vzájemném porovnání složení vzorků strusky byly zjištěny rozdíly v obsazích recyklovatelných složek. Ve strusce ze spalovny Termizo Liberec byly opakovaně stanoveny nižší obsahy skla a kovů. Jelikož se složení strusky odvíjí od složení spalovaného odpadu, byl prověřen vliv charakteru svozové oblasti spaloven na složení SKO. Za základě predikce složení SKO v daných svozových oblastech bylo v obou případech zjištěno velmi obdobné zastoupení jednotlivých složek (včetně skla a kovů), z čehož vyplynulo, že rozdíly ve složení strusky nebyly v případě těchto dvou spaloven pravděpodobně nijak výrazně ovlivněny charakterem svozových oblastí. Jako stěžejní se ovšem ukázal typ spalovaného odpadu. V liberecké spalovně je spalován menší podíl SKO. Zbylé odpady neobsahují sklo ani kovy, a tudíž nenavysahuje jejich obsah ve strusce.

Na základě stanoveného obsahu kovů ve strusce ze ZEVO Malešice byly nastíněny možné tržby z prodeje kovů při jejich separaci z různých velikostních frakcí, s rozdílnou účinností a při rozdílných cenových variantách. Železný šrot je kumulován především ve větších velikostních frakcích a dosáhnout jeho účinné separace je snazší, než v případě neželezných kovů, které jsou obsaženy rovnoměrně ve všech velikostních frakcích. Dosažení vysokých účinností při separaci NFe kovů již vyžaduje aplikaci pokročilých technologií, a tedy také vyšší investiční náklady. Nicméně při zpracování frakce 4 – 10 mm je možné získat zhruba o 50 % vyšší tržby, než při zpracování strusky pouze nad 10 mm. Dalšího navýšení tržeb lze dosáhnout při frakcionaci NFe kovů na hliník a barevné a těžké kovy.

Literatura

KORALEWSKA, R. Waste-to-Energy as part of urban mining – Recovery of metals from bottom ash. 8th ISWA Beacon Conference on Waste-to-Energy, Malmö, Sweden, 27 – 28 November 2013.

LAMERS, F. Treatment of bottom ashes of waste to energy installations: State of the art. In: Waste management: Waste-to-energy vol. 5. Vienna: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, 2015, s. 271 – 290. ISBN 978-3-944310-22-0.

Metal prices [online]. [cit. 2015-12-08]. Dostupné z: <https://www.metalprices.com/>.

ŠOMPLÁK R., PAVLAS M., SMEJKALOVÁ V. Pokrok ve vývoji nástroje pro predikci produkce a složení komunálních odpadů, TVIP 2016, Hustopeče, březen 2016.

Poděkování

Práce vznikla v rámci Centra kompetence pro energetické využití odpadů (projekt TE02000236) s podporou Technologické agentury České republiky. Za spolupráci a poskytnutí vzorků patří poděkování Ing. Tomáši Balochovi, Pražské služby, a.s., ZEVO Malešice a Ing. Petru Novákovi a Ing. Josefu Jadrnému, Termizo, a.s. Liberec.

Characterization of Bottom Ash from Municipal Solid Waste Incineration plants

**Aneta KRAUSOVÁ^{a,b}, Michal ŠYC^a, Radovan ŠOMPLÁK^c, Martin PAVLAS^c,
Petra KAMENÍKOVÁ^a**

^aInstitute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, v. v. i., Environmental Process Engineering Laboratory, Rozvojová 135, 165 02 Praha 6 – Suchbátka,
e-mail: krausova@icpf.cas.cz,

^bUniversity of Chemistry and Technology, Prague, Department of Power Engineering, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice,

^cBrno University of Technology, Institute of Process Engineering, Technická 2896/2, 616 69 Brno.

Summary

Bottom ash (BA) from municipal solid waste incineration (MSWI) contains valuable components that can be recycled such as ferrous and non-ferrous metals. Metal-free mineral fraction can be further used in building industry. In the Czech Republic non-ferrous metals separation is performed only at one MSWI plant. At the other two plants only ferrous scrap is separated. To study the possibilities of BA treatment in the Czech Republic it was necessary to obtain data about the BA composition and evaluate the resource recovery potential. Based on the analysis of BA samples from Czech MSWI plants we found its material composition: 10 – 24 % glass, 2 – 4 % ceramics and porcelain, 12 – 17 % magnetic fraction, 1.1 – 4.5 % ferrous scrap, 1.3 a 2.4 % non-ferrous metals, 40 – 70 % residual fraction together with particles under 2 mm. The amounts of individual components were also studied with respect to the granulometry. The results showed differences in composition of BA somming from different MSWI plants. For that reason, effect of MSWI plant collecting area on the BA composition was investigated. Economic potential for metals recovery was outlined based on the results of the study.

Keywords: bottom ash, waste-to-energy, metal separation, municipal solid waste

Polyaromatické uhľovodíky v opotrebovaných motorových olejoch

Ján CVENGROŠ, Tibor LIPTAJ, Nad'a PRONAYOVÁ

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, Bratislava, SR

e-mail: cvejan01@gmail.com, tibor.liptaj@stuba.sk

Súhrn

Opotrebované motorové oleje (OMO) sú nebezpečným odpadom najmä z dôvodu obsahu polyaromatických uhľovodíkov (PAH), ktoré sa v OMO hromadia predovšetkým ako výsledok nedokonalého spaľovania paliva. OMO tak predstavujú mimoriadne závažné kontaminanty, ktoré zaťažujú životné prostredie. Toto konštatovanie plne platilo v druhej polovici minulého storočia a reálne odrážalo problém, ktorý tu v tomto čase skutočne existoval. Avšak najmä pokrokom v technológii motorov sa kvalita OMO zvýšila natoľko, že je možné uvažovať o tom, či súčasné OMO sú alebo nie sú nebezpečným odpadom. V predloženej práci sme hodnotili obsah PAH v 32 vzorkách OMO a zistili sme, že ani jedna z testovaných vzoriek ani zďaleka nedosahuje povolené limity. Pri hodnotení boli použité dve metodiky, jednak metodika IP 346 s prípustným obsahom hlavného kancerogénu benzo(a)pyrénu 0,005 %, jednak metodika na základe ^1H NMR spektroskopie, kde podiel tzv. zálivových vodíkov (H_{bay}) nesmie prekročiť 35 % všetkých prítomných vodíkov. Obsah PAH v každej z testovaných vzoriek bol hlboko pod povolený limit. Všetky vzorky OMO z testovaného súboru sú z hľadiska kancerogenity nezávadné, čo vytvára možnosť energetického využitia OMO bez zbytočných legislatívnych obmedzení v mieste ich získania.

Kľúčové slová: opotrebované motorové oleje, polyaromatické uhľovodíky, IP 346, ^1H NMR spektroskopia, ťažké kovy, nebezpečné odpady

1. Úvod

Opotrebované motorové oleje (OMO) trvale predstavujú zaujímavú komoditu. K OMO sa obvykle priradzujú tiež opotrebované prevodové oleje, ich stupeň znehodnotenia je však podstatne nižší. Primárnou úlohou motorového oleja je zníženie trenia, ochrana motora pred koróziou, odvod tepla z priestoru valca, udržiavanie produktov nedokonalého spaľovania paliva v disperzii, rovnako aj produktov oderu a rozkladu aditívov. Jeho pôvod je v základových olejoch z ropných frakcií, pričom ropa obsahuje zložky vhodné pre tento účel s podielom iba niekoľko málo percent (2 – 4 %) [1]. Hlavnými komponentami základového oleja sú parafíny, olefiny, aromáty a cyklány.

Motorové oleje v začiatkoch rozvoja motorizmu predstavovali jednoduché uhľovodíkové systémy bez akýchkoľvek prísad, neskôr s prídavkom antioxidantov. Postupne s vývojom motorov sa zvyšoval aj počet aditívov, zabezpečujúcich nové parametre mazacích olejov (detergenčno-dispergačné, anti-oxidačné, antikorozívne, modifikátory viskozity, protiderové, protipenivostné a iné). Tieto, v počte 6 – 8 sa do olejového základu dostávajú vo forme package (koncentrovaná zmes aditívov v minerálnom oleji) s podielom do 20 % obj. Kým čerstvý motorový olej spolu s package nie je nebezpečným odpadom, OMO už nebezpečným odpadom je [2]. Pri spaľovaní fosílnych palív dochádza k vzniku polymérnych systémov – kondenzovaných aromatických uhľovodíkov PAH (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) – s tendenciou obsadzovať povrch valca, piestov, piestnych krúžkov, tvoriť tvrdé filmy a škrabať povrchy. Úlohou motorových olejov je práve tieto produkty odstraňovať, splachovať, obnovovať a udržiavať východiskový stav. PAH sú zo zdravotného hľadiska veľmi škodlivé, pretože niektoré z nich majú mutagénne a kancerogénne účinky [3]. Olej stráca svoje funkčné parametre najmä vyčerpaním aditívov, chemickými zmenami a zahustením nečistôt. Nečistoty v OMO sú potom rozložené aditívy, produkty nedostatočného spaľovania paliva, odery a pod. Obsah PAH v čerstvom motorovom oleji je relatívne nízky [2-4], avšak počas činnosti motora sa rapídne zvyšuje [2,5,6]. OMO môže obsahovať až 670krát

viac PAH ako čerstvé motorové oleje [7]. Obsah PAH v OMO z benzínových motorov môže byť 180krát vyšší ako v čerstvom oleji [4,8,9]. Obsah vysoko nebezpečného benzo(a)pyrénu v čerstvom oleji bol napríklad 0,266 mg/kg, ale v OMO z benzínových motorov bol 216 mg/kg, čo je skoro 1000krát viac. Súvisí to s akumuláciou PAH z benzínu, ale najmä PAH tvorených počas nedokonalého spaľovania paliva. OMO je nebezpečným odpadom najmä pre obsah PAH. V minulosti sa na tom podieľali aj PCB, čo v súčasnosti už nie je natoľko aktuálne. Ďalšou nebezpečnou zložkou OMO sú aj tuhé častice (PM – particular matter) najmä z oderu a aditívov, ktoré je však možné eliminovať. PAH tak ostávajú významným environmentálnym kontaminantom [10 – 12].

Mutagénne a kancerogénne účinky PAH a ich nepriaznivý účinok na životné prostredie zdôrazňuje rad publikácií [13 – 16]. Vasques [3] hodnotí OMO ako veľmi nebezpečný znečisťujúci produkt. V dôsledku jeho chemického zloženia, celosvetového rozšírenia a vplyvov na životné prostredie OMO je nutné považovať za závažný problém životného prostredia. V OMO sú prítomné aj značné množstvá ťažkých kovov ako je Pb, Zn, Cu, Cr, Ni, Cd, ktoré sú vysoko toxické pre organizmy. Autor analyzuje produkciu PAH počas činnosti spaľovacieho motora a ďalší osud OMO v životnom prostredí. Popisuje účinky na pôdu a vodné organizmy, diskutuje spaľovanie OMO so špeciálnym dopadom na životné prostredie a hodnotí biodegradabilitu OMO. Aj podľa Van Donkellara [17] sú OMO mimoriadne zaťažujúcim produktom so závažným dopadom na životné prostredie. Tento vysoko nebezpečný odpad opúšťa motor viacerými cestami vo forme častíc, únikom cez netesnosti a pri nekontrolovaných výmenách s tendenciou akumulovať sa v životnom prostredí. Hewstone [18] ukazuje na zdravotné, bezpečnostné a ochranné aspekty, súvisiace s nakladaním, opätovným používaním a likvidáciou OMO. Ukladanie OMO v životnom prostredí vedie k zdravotným problémom ako dôsledok mutagénnych a kancerogénnych zlúčenín v nich [2]. Naprostá väčšina týchto publikácií pochádza však z druhej polovice minulého storočia a reálne odráža problém, ktorý tu v tom čase naozaj existoval.

Ďalší vývoj v oblasti motorov na začiatku 21. storočia však dramaticky zmenil situáciu. Pokrok v motorovej technológii, najmä vysokotlaké vstrekovanie paliva s jeho vysokou atomizáciou a zníženou tvorbou PAH, nové vstrekovacie techniky (common rail, pumpa-dýza), krátke výmenné lehoty motorových olejov, vysoká kvalita aditívov a základových olejov, nové odsávacie techniky pri odbere OMO z motora bez možnosti ich kontaminácie, výrazne zvýšili kvalitu OMO natoľko, že je možné uvažovať o tom, či súčasné OMO sú alebo nie sú nebezpečným odpadom so všetkými dôsledkami (organizovaný zber, evidencia, skladovanie, likvidácia).

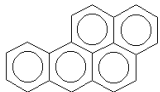
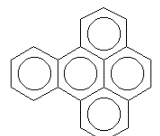
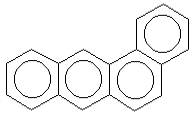
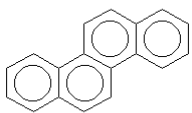
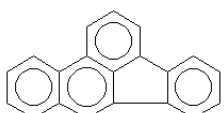
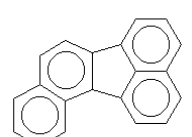
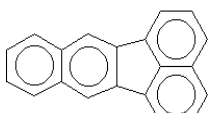
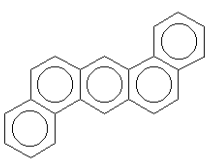
Pre hodnotenie OMO ako nebezpečného odpadu sa v súčasnosti využíva niekoľko legislatív. Štandardnú operáciu izolácie PAH obsahujúcej frakcie a stanovenia obsahu PAH v nej popisuje norma Institute of Petroleum IP 346 [20], ktorá je celosvetovo využívaná [21,22]. Procedúra je založená na gravimetrickom stanovení frakcie rozpustnej v dimetylsulfoxide (DMSO) pri laboratórnej teplote. Maximálna prípustná koncentrácia PAH je 3,0 % w/w. Procedúra nie je však dostatočne selektívna pre analýzu stopových množstiev PAH, pretože extrakt obsahuje príliš veľa iných aromatických zlúčenín. Ďalším používaným testom je stanovenie obsahu benzo(a)pyrénu (b(a)p) a ďalších sedem PAH (tzv. car PAHs – vid' Tab. 1). Podľa Smernice EU 1907/2006, poznámka M, pre posudzovanie závadnosti vzorky je medznou hodnotou obsah b(a)p 0,005 % w/w, alebo medznou hodnotou Σ8 PAH je 10,0 mg/kg. Najmä b(a)p bol identifikovaný ako vysoko kancerogénny [23,24]. Organizácia US Environmental Protection Agency vyhlásila 16 nesubstituovaných PAH (EPA-PAHs) za prioritných polutantov [25].

Salmonella/microsome test – Amesov test – patrí medzi najuznávanejšie a široko používané štúdie mutagenicity [26,27]. Slúži na stanovenie kancerogénneho a mutagénneho potenciálu chemických zlúčenín. Amesov test využíva viacero kmeňov baktérií *Salmonella typhimurium*, ktoré sú nositeľmi mutácií v génoch zapojených do syntézy histidínu. Tieto kmene sú auxotrofné mutácie, čo znamená, že vyžadujú pre rast histidín. Táto metóda testuje schopnosť hodnotenej látky tvoriť reverzné mutácie, takže bunky môžu rásť na médiu bez histidínu.

Ukázalo sa, že kancerogenita PAH súvisí s výskytom tzv. zálivových oblastí v molekule, ktoré sú reaktívnymi centrami s charakterom kumulovaných dvojitych väzieb [28]. Pomocou ¹H NMR spektroskopie je možné stanoviť podiel vodíkových atómov v zálivových oblastiach v molekule PAH a tak určiť obsah kancerogénnych PAH vo vzorke. Podľa Cokera *et al.* [28] signály v spektre medzi 8,30 až

9,20 ppm patria k protónom zálivových oblastí (Hbay). Coker koreloval výsledky testov na zvieratách s meraním protónov zálivových oblastí Hbay a určil medzu kancerogenity pre základové oleje pri asi 1000 ± 400 ppm protónov zo zálivových oblastí. Di Serio *et al.* [29] testoval dlhodobu regeneráciu OMO na obsah PAH metódou IP 346 a súčasne hodnotil ich kancerogenitu ^1H NMR spektroskopiou. Výsledky ukázali, že celkový obsah PAH bol vždy menej ako 3 % a obsah kancerogénnych PAH bol výrazne pod limitnú hodnotu stanovenú Cokerom *et al.* [28]. Podľa Smernice ES 1907/2006, OMO, ktoré majú menej ako 0,35 % w/w vodíkov typu Hbay, môžu byť použité ako nastavovacie oleje v gumárenstve [30].

Tabuľka 1: Vybrané štruktúry PAH (tzv. *car PAHs*) ako nositelia kancerogenity [19] a ich niektoré parametre

Chemical Name	Structural Formula	CAS Number	Chemical Formula	Molecular Weight, g.mol ⁻¹	Melting Point, °C	Boiling Point, °C
Benzo(a)pyrene		50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	252.3	176	495
Benzo(e)pyrene		192-97-2	C ₂₀ H ₁₂	252.3	180	495
Benzo(a)anthracene		56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	228.3	158	438
Benzo(a)phenanthrene (chrysene)		218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	228.3	253	448
Benzo(e)fluoranthene		205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	252.3	163 – 165	481
Benzo(j)fluoranthene		205-82-3	C ₂₀ H ₁₂	252.3	166	480
Benzo(k)fluoranthene		207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	252.3	215 – 217	480
Dibenz(a,h)anthracene		53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	278.3	266 – 267	524

OMO nie je ekologicky bezpečný materiál, ale jeho fyzikálne vlastnosti ho predurčujú na výhodné opätovné využitie. Spalné teplo OMO je rovnaké ako spalné teplo ropných palív, je však podstatne lacnejšie [3]. OMO môžu byť rerafinované na základové oleje porovnateľnej kvality s panenskými základovými olejmi [31]. Môžu byť tiež prepracované na palivo využiteľné v spaľovačoch na teplo, alebo na elektrinu v kogeneračných jednotkách. V súčasnosti v oblasti regenerácie OMO prevláda ponuka nad dopytom, preto sa akceptuje aj ich energetické využitie (Waste Incineration Directive 2000/76/EC). V EU sa v ostatných rokoch získava zberom asi 50 % zo spotrebovaných olejov, z toho sa spaľuje asi 87 % a asi 13 % sa regeneruje [1]. V OMO sa nachádza isté množstvo toxických ťažkých kovov, pochádzajúcich jednak z oderu, jednak z aditívov. Sú to najmä Pb, Zn, Cu, Cd, As, Cr a iné. Bezpečné spaľovanie OMO prebieha v cementárenských rotačných peciach pri teplotách okolo 1200 °C a pri dobe pobytu v plameni 4 s [1]. Kovy sa zachytia v slinku [32]. Menšie spaľovacie zariadenia podliehajú regulácii [1] a sú spojené so zariadeniami na čistenie plynov. Prevážna väčšina prítomných kovov však ostáva v popolovom zvyšku [3]. Kládne sa preto dôraz na to, aby popol zo spaľovania OMO bol likvidovaný spôsobom šetrným voči životnému prostrediu [33].

Cieľom predloženej práce je stanoviť obsah PAH v súčasných vzorkách OMO a porovnať ho s literárnymi údajmi z konca minulého storočia. Tiež porovnať hodnoty PAH stanovené IP 346 metódou s výsledkami získanými z ^1H NMR spektroskopie s využitím Hbay metodiky.

2. Experimentálna časť

2.1 Materiály

30 vzoriek OMO ako zmesi motorových a prevodových olejov zo zážihových a vznetrových motorov z cestných nákladných a osobných vozidiel sa získalo z lokálnych zdrojov (servisy, dopravné firmy) zo Slovenska a Rakúska. Ďalšie dve vzorky OMO pochádzali zo vznetrových motorov kogeneračných jednotiek. Vzorky sa odoberali zo zásobníkov s objemom oleja nad 50 litrov, obvykle zo sudov s obsahom 200 l, v niektorých prípadoch aj zo zásobníkov s objemom nad 1 m³. Kládol sa dôraz na separovaný zber bez kontaminácie inými olejmi a prevádzkovými kvapalinami. Vzorky tak reprezentujú priemerné OMO z minimálne 5 a viac vozidiel. Vzorky pre merania boli použité bez ďalšej úpravy. Referenčnou vzorkou čerstvého motorového oleja bol Madit Uniol SAE 15W-40 od spoločnosti Slovnaft a.s. Bratislava, SK.

2.2 Metódy

Obsah sledovaných osem PAH (viď tabuľka 1) v 15 vybraných vzorkách bol stanovený v akreditovaných laboratóriách spoločnosti ALS Czech Republic upravenou metódou podľa IP 346 (ISO 11 338) [34]. Vzorka sa pri tomto postupe extrahuje DMSO a na vlastné stanovenie PAH sa využíva GC-HRMS. Využíva sa tu izotopová zriedovacia metóda s internými štandardami s deutériom značenými analógmi PAH. Stanovenie PAH je potom presnejšie ako stanovenie aromatických zložiek gravimetricky po extrakcii s DMSO. Neistota merania je dvojnásobkom relatívnej smerodajnej odchýlky a odpovedá rozšírenej neistote merania na 95 % hladine spoľahlivosti. Odhad relatívnej neistoty stanovenia jednotlivých PAH je 30 %.

Pri NMR analýzach k 0,5 ml vzorky v pôvodnom stave bolo pridané 0,5 ml CDCl_3 (Merck) a vzorka bola umiestnená do 5 mm NMR kvety. Všetky NMR nerania sa vykonali na spektrometri Agilent (Varian) VNMRs 600MHz, s pracovnou frekvenciou 599.76 MHz pre jadrá ^1H . Merania sa uskutočnili pri 25°C za použitia základnej impulznej schémy pre meranie ^1H spektier. Najdôležitejšie pracovné parametre: 45° excitačný impulz ($p_w = 3.1 \mu\text{s}$); relaxačný interval $d1 = 2 \text{ s}$; akvizíčný čas $at = 1.7039 \text{ s}$; spektrálna šírka 14 ppm – (-2) ppm; počet skenov $ns = 256$. Namerané dáta boli spracované štandardným spôsobom (Fourierova transformácia, úprava fázy, úprava základnej línie, integrovanie). Dáta boli nezávisle vyhodnotené 5 krát. Pri NMR meraniach sa použilo všetkých 32 vzoriek spolu s referenčnou vzorkou čerstvého motorového oleja Madit.

V troch vzorkách OMO z testovaného súboru (OMO4, OMO13 a OMO15 v tabuľke 2) bol stanovený obsah 4 limitovaných ťažkých kovov As, Cd, Cr a Pb metódou atómovej emisnej spektroskopie s induktívne viazanou plazmou podľa EN ISO 11885 po predchádzajúcej digescii kyselinou dusičnou a peroxidom vodíka podľa 6010 US SW-846, 1986. Výsledky sú priemerom z troch stanovení.

3. Výsledky a diskusia

3.1 Obsah PAH vo vzorkách OMO modifikovanou metódou IP 346

V Tab. 2 sú uvedené obsahy 8 sledovaných PAH podľa Smernice EU 1907/2006 (tzv. car PAHs) v 15 vzorkách z testovaného súboru OMO a ich sumy.

Tabuľka 2: Obsah vybraných PAH vo vzorkách OMO, stanovený modifikovanou metódou IP 346

Sample	Benzo (a)anthracene	Benzo (a)phenanthrene	Benzo (b)fluoranthene	Benzo (k)fluoranthene	Benzo (j)fluoranthene	Benzo (e)pyrene	Benzo (a)pyrene	Dibenzo (a,h)anthracene	Σ 8 PAH
UMO1	< 0.15	< 0.31	< 0.18	< 0.18	< 0.17	< 0.33	< 0.13	< 0.13	1.6
UMO2	14	9.0	3.8	3.2	3.2	7.8	7.7	< 0.85	49
UMO3	16	8.6	5.7	4.2	5.4	10	7.9	< 0.85	59
UMO4	7.8	5.7	3.9	2.5	3.5	5.4	5.6	< 0.85	35
UMO5	8.1	5.1	2.4	1.8	2.1	4.2	4.1	< 0.85	29
UMO13	1.5	0.92	1.3	0.58	0.67	1.35	1.2	0.2	7.8
UMO15	2.6	1.7	2.9	1.3	1.6	2.6	1.6	0.4	15
UMO17	19	7.8	6.4	3.7	4.2	7.7	4.2	1.4	54
UMO18	18	6.9	4.6	2.7	3.6	6.1	4.6	1.1	47
UMO19	4.8	2.7	2.3	1.1	1.6	2.7	1.3	0.5	17
UMO24	<0.37	<1.2	<0.32	<0.37	<0.43	<0.57	<0.51	<0.22	4
UMO25	5.6	3.4	1.8	1.1	1.5	2.3	2.6	0.41	19
UMO26	9.5	7.0	2.2	1.5	2.2	3.2	6.1	0.47	32
UMO28	<0.53	<1.2	<0.43	<0.5	<0.58	<0.76	<0.64	<0.33	5
UMO29	<0.42	<0.42	<0.26	<0.3	<0.35	<0.45	<0.47	<0.28	3

PAH content in mg.kg⁻¹

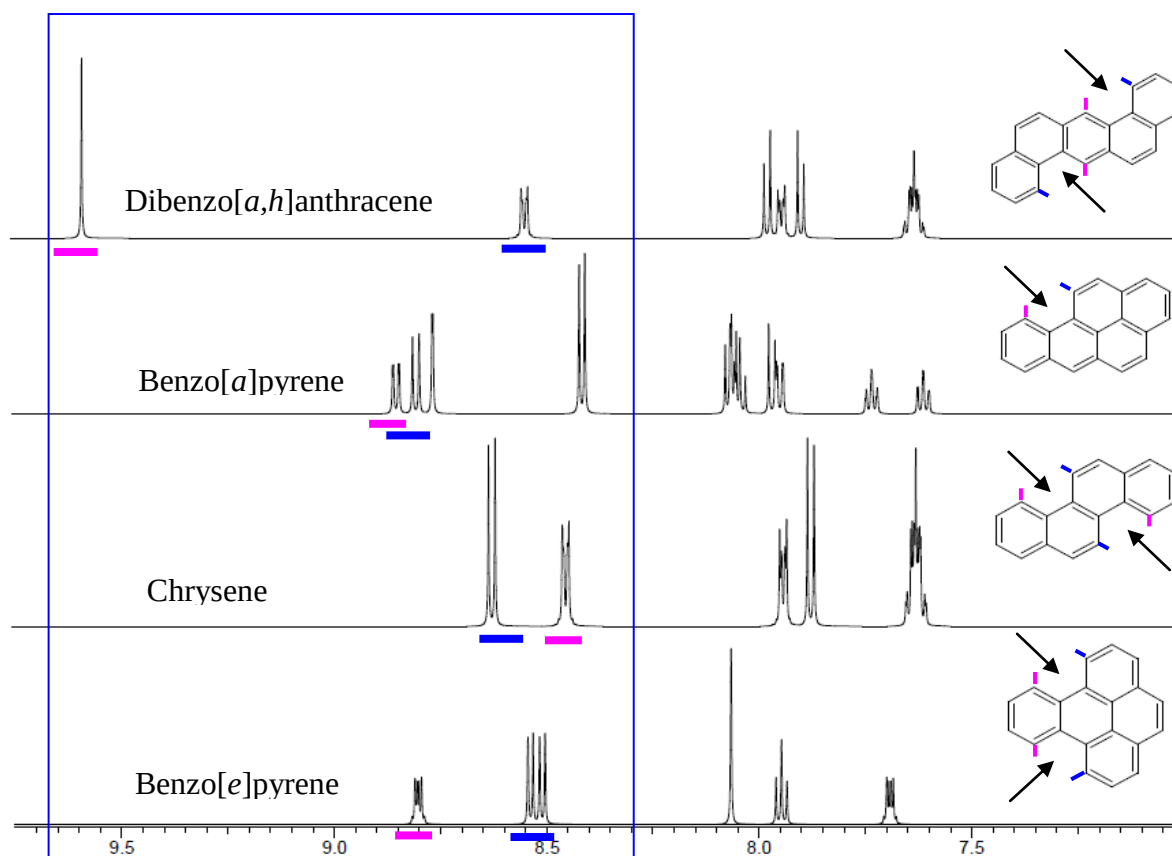
Limitom pre posudzovanie ich závadnosti je obsah b(a)p menej ako 0.005 % w/w (Smernica EU 1907/2006, poznámka M), kedy sa materiál nemusí klasifikovať ako kancerogénny. Iným kritériom posudzovania nezávadnosti, platným pre procesné oleje vo výrobe pneumatík, je obsah b(a)p pod 1 mg/kg a súčasne Σ 8 PAH pod 10 mg/kg.

Obsah b(a)p v testovaných 15 vzorkách OMO v tabuľke 2 ukazuje, že je vo všetkých 15 vzorkách hlboko pod limitnou hodnotou 0,005 % w/w (50 mg/kg), a teda nie je nutné ich klasifikovať ako kancerogény. Najnižšia hodnota pre b(a)p sa našla vo vzorke OMO1 a je asi 380krát nižšia ako je prípustná hodnota, kým najvyššia hodnota vo vzorke OMO3 – 7,9 mg/kg – je asi 6krát nižšia ako je medzná hodnota. Navyše štvorica vzoriek so Σ 8 PAH pod 10 mg/kg môže byť použitých ako nastavovací olej v gumárenských technológiách.

3.2 Obsah PAH v OMO stanovený ^1H NMR spektroskopiou

Motorové oleje obsahujú prevažne nasýtené alkány popri malom obsahu aromatických a cyklických štruktúr. Počas funkcie v motore sa v nich postupne zhromažďujú produkty z rozkladu aditívov a tiež produkty z neúplného spaľovania a tepelného rozkladu molekúl paliva a ich následnej rekombinácie najmä na PAH. Potenciálna toxicita OMO potom súvisí s ich kontamináciou niektorými PAH, ktoré sú známe ako pro-kancerogény. PAH sa kancerogénmi stávajú po ich metabolickej premene na diol-epoxidy, ktoré atakujú DNA, čím vznikajú mutované bunky [35]. Zistilo sa, že mutagénny potenciál PAH je najväčší u štruktúr, pri ktorých môže vzniknúť epoxidová skupina lokalizovaná medzi aromatickými kruhmi, t.j. vo fragmente štruktúry PAH, ktorý má tvar zátoky („bay region“) [36 – 38]. PAH s bay-region štruktúrou sa preto považujú za markery kancerogénnej toxicity OMO a stanovenie ich obsahu za spôsob vyhodnotenia stupňa toxicity OMO.

Z hľadiska stanovenia toxicity OMO je NMR metóda založená na skutočnosti, že PAH s potenciálnou kancerogenitou sa v ^1H NMR spektre charakteristicky prejavujú tým, že signál ich „bay“ vodíkov sa nachádza v špecifickej spektrálnej oblasti 9,5 – 8,3 ppm [28,29] a je od ostatných signálov dobre separovaný. Ilustrované je to na obr.1 na simulovaných spektrách typických predstaviteľov pro-kancerogenných PAH. Na štruktúrach sú šípkami vyznačené „bay“ oblasti a farebne sú zvýraznené jednotlivé „bay“ vodíky. V spektrách sú farbami vyznačené im prislúchajúce signály. Spektrálna oblasť, v ktorej sa nachádzajú signály „bay“ protónov (9,6 – 8,3 ppm) je vyznačená modrým rámom.



Obrázok 1: Simulované ^1H NMR spektrá typických predstaviteľov PAH s kancerogennými účinkami

NMR je jednou z najuniverzálnejších metód kvalitatívneho aj kvantitatívneho stanovenia organických látok. Oproti iným analytickým metódam disponuje viacerými významnými prednosťami. V prvom rade je to jej neinváznosť a možnosť analyzovať vzorku v jej pôvodnom stave bez potreby jej úpravy, prípadne s minimálnou úpravou (pridanie deuterovaného rozpúšťadla). Tým sa do značnej miery eliminuje možné

skreslenie výsledkov pri úprave vzorky, ktorú väčšina analytických metód vyžaduje. Ďalej NMR poskytuje neskreslené informácie o obsahu jednotlivých zložiek vo vzorke. Citlivosť NMR je totiž pre všetky zložky zmesi rovnaká. Významnou výhodou NMR tiež je, že poskytuje celkový obraz o stave vzorky, t.j. aj informácie o zložkách, ktoré nie sú predmetom analýzy, ktoré však môžu poskytnúť informáciu o celkovom charaktere vzorky.

Na obr. 2 je ukázané typické ^1H NMR spektrum OMO. Na vertikálne expandovanom spektre sú vyznačené rezonančné oblasti rôznych typov vodíkov ako aj ich integrálne intenzity, z ktorých sa vypočíta obsah PAH vo forme obsahu „bay“ protónov. V spektre dominujú signály prislúchajúce *n*-alkánom a cyklánickým štruktúram (oblasť 0,5 – 2,2 ppm). Minoritné komponenty sú viditeľné na vertikálne expandovanom zázname spektra. Oxidovaným nasýteným štruktúram prislúchajú signály v oblasti 3 až 5,5 ppm. Aromatické vodíky rezonujú v oblasti 6 – 9,5 ppm. Časť aromatických vodíkov pochádzajúca z „bay“ oblastí, ich štruktúry rezonujú v oblasti 8,3 – 9,5 ppm. V spektre je ešte viditeľný signál rozpúšťadla CHCl_3 pri 7,23 ppm, ktorý prispieva k integrálnej intenzite aromatických vodíkov, a signál štandardu na referenciu chemických posunov TMS (tetrametyl silán, 0 ppm).

V tejto práci sme NMR stanovenie obsahu polycyklických aromátov vykonali na základe porovna-nia integrálnej intenzity prislúchajúcej signálu „bay“ protónov k integrálnej intenzite všetkých protónov vo vzorke, okrem signálov protónov CHCl_3 a TMS. Zvolili sme rovnaký postup ako v ISO dokumente [30] opisujúcom stanovenie polyaromaticity olejov vhodných pre gumárenské spracovanie. Aromaticita/polyaromaticita sa tu vyjadruje obsahom aromatických, resp. „bay“ protónov

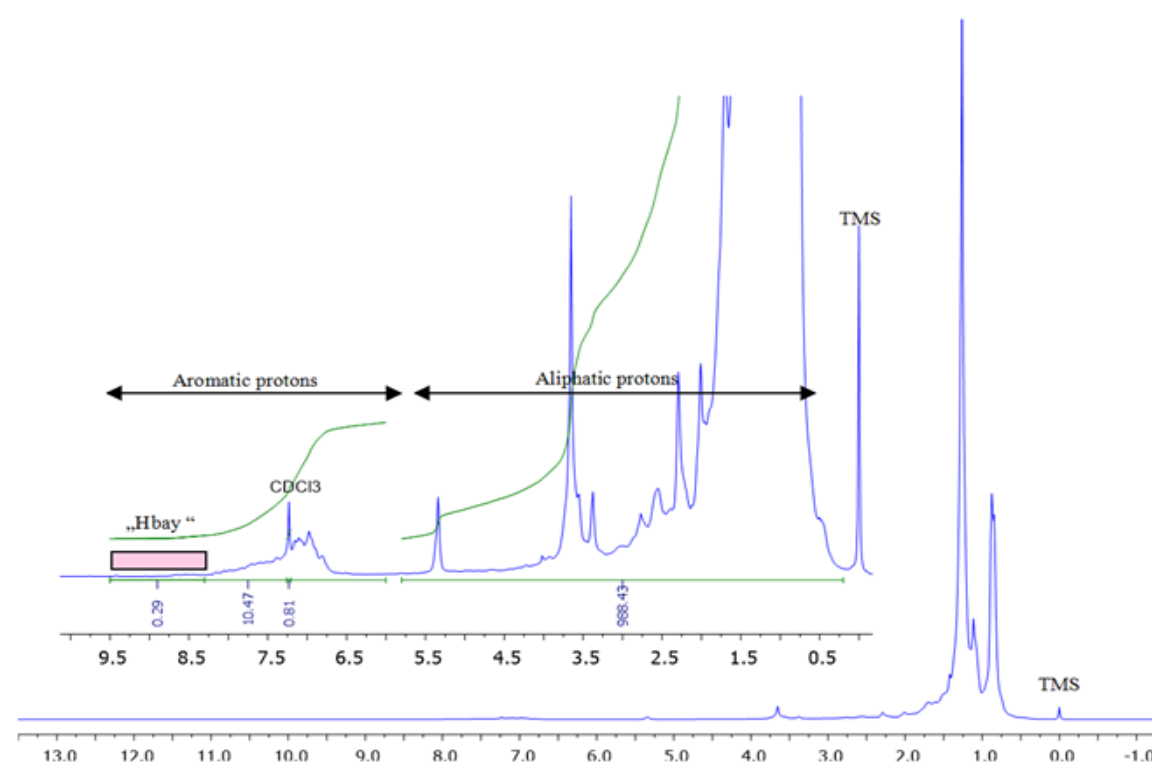
$$\% \text{H}_{\text{arom}} = 100(I_{\text{arom}}/I_{\text{total}}) \quad (1)$$

$$\% \text{H}_{\text{bay}} = 100(I_{\text{Hbay}}/I_{\text{total}}) \quad (2)$$

kde I_{xy} označujú integrálne intenzity signálov, tak ako sú naznačené na obr. 2:

$$I_{\text{alif}} = I_{10,2-6,0 \text{ ppm}}, I_0 = I_{16,0-9,5 \text{ ppm}}, I_{\text{arom}} = I_0 - I_{\text{CHCl}_3}, I_{\text{Hbay}} = I_{8,3-9,5 \text{ ppm}}, I_{\text{total}} = I_{\text{alif}} + I_{\text{arom}}.$$

Namerané a spracované integrálne intenzity signálov podľa rov. (1) a (2) sú v tabuľke 3.



Obrázok 2: ^1H NMR spektrum typickej vzorky OMO

Podľa ISO dokumentu [39] je kritérium na stanovenie charakteru oleja ako gumárenskej suroviny definované:

- a) % H_{bay} ≤ 0.35 % olej je nepolyaromatický
- b) % H_{bay} ≥ 0.35 % olej je polyaromatický

Podľa tabuľky 3 obsah PAH, vyjadrený v % H_{bay}, bol vo všetkých 32 testovaných vzorkách veľmi nízky: % H_{bay} ≤ 0.05 %, t.j. minimálne 7krát nižší ako je stanovený limit. Toto jednoznačne ukazuje, že testované OMO nie sú z hľadiska obsahu PAH toxické. Túto skutočnosť demonštruje aj obrázok 3 s grafickým porovnaním obsahu H_{bay} vodíkov v analyzovaných vzorkách podľa stanovenia NMR spektroskopiou a hranice vyjadrujúcej limit na stanovenie charakteru oleja. R je korelačný koeficient a SD jeho štandardná odchýlka. Obsah Σ8 PAH je v mg/kg, neistota NMR analýz je 0,01 % H_{bay}.

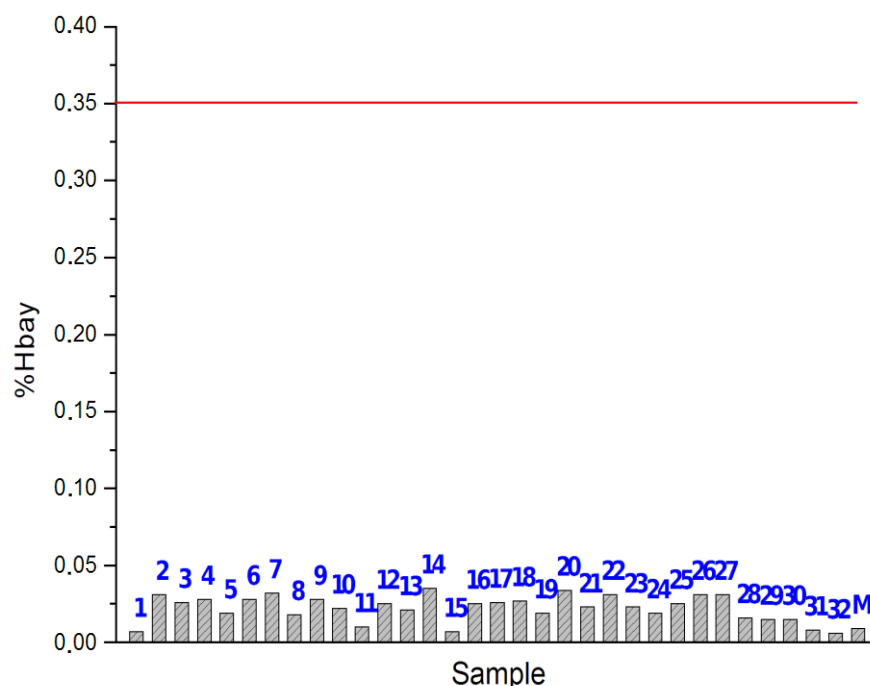
Podiel H_{bay} v referenčnej vzorke čerstvého motorového oleja MADIT je podľa očakávania veľmi nízky. Nízky obsah H_{bay} vo vzorkách OMO z kogeneračných jednotiek (OMO31 a OMO32) zrejme súvisí so špecifickým režimom chodu motora v týchto zariadeniach. Po štarte a ustálení parametrov optimálne nastavený motor beží desiatky až stovky hodín bez výkyvov a rušivých momentov.

Tabuľka 3: Integrálne intenzity signálov v ¹H NMR spektrách analyzovaných vzoriek OMO a obsah H_{bay} a H_{arom}, určený podľa rovníc (1) a (2)

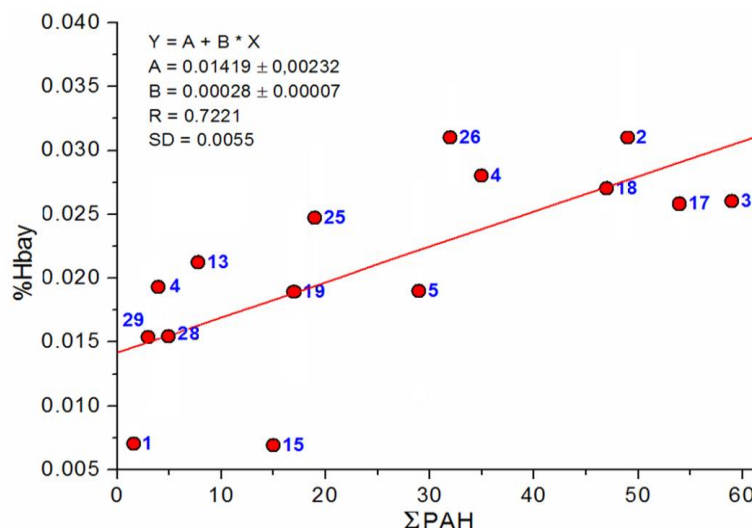
Sample	I ₀	I _{CHCl3}	I _{arom} = I ₀ · I _{CHCl3}	I _{Hbay}	I _{alif}	I _{total}	% H _{bay}	% H _{arom}
	9.5-6.0 ppm	7.23 ppm	9.5-6.0 ppm	9.5-8.3 ppm	5.8-0.2 ppm	9.5-0.2 ppm		
Madit	13.81	0.44	13.37	0.09	992.93	1006.30	0.009	1.33
OMO1	6.74	0.94	5.80	0.07	995.21	1001.01	0.007	0.58
OMO2	10.58	0.63	9.95	0.31	992.35	1002.29	0.031	0.99
OMO3	10.10	1.11	8.99	0.26	996.07	1005.06	0.026	0.89
OMO4	10.39	1.15	9.24	0.28	992.94	1002.18	0.028	0.92
OMO5	25.69	0.94	24.76	0.20	991.53	1016.28	0.019	2.44
OMO6	10.35	0.67	9.68	0.28	988.97	998.64	0.028	0.97
OMO7	13.49	0.98	12.52	0.32	992.61	1005.12	0.032	1.25
OMO8	7.82	0.77	7.05	0.18	995.69	1002.74	0.018	0.70
OMO9	10.32	0.76	9.56	0.29	994.30	1003.86	0.028	0.95
OMO10	9.04	0.89	8.15	0.23	995.18	1003.33	0.022	0.81
OMO11	5.45	0.28	5.18	0.10	997.14	1002.32	0.010	0.52
OMO12	14.72	0.58	14.14	0.25	991.77	1005.91	0.025	1.41
OMO13	15.87	2.48	13.39	0.21	995.50	1008.89	0.021	1.33
OMO14	14.60	0.75	13.85	0.35	983.96	997.81	0.035	1.39
OMO15	14.37	1.89	12.48	0.07	995.49	1007.97	0.007	1.24
OMO16	8.53	0.61	7.92	0.26	995.22	1003.14	0.025	0.79
OMO17	9.86	1.25	8.61	0.26	1000.00	1008.61	0.026	0.85
OMO18	12.03	1.22	10.81	0.27	1000.00	1010.81	0.027	1.07
OMO19	10.07	1.23	8.84	0.19	996.45	1005.29	0.019	0.88
OMO20	11.98	0.69	11.30	0.34	993.54	1004.84	0.034	1.12
OMO21	9.51	0.75	8.76	0.24	995.27	1004.03	0.023	0.87
OMO22	10.76	0.56	10.20	0.31	994.23	1004.43	0.031	1.02
OMO23	7.46	0.44	7.02	0.24	995.72	1002.73	0.023	0.70

OMO24	8.25	0.60	7.65	0.19	1000.00	1007.65	0.019	0.76
OMO25	8.36	0.96	7.40	0.25	1000.00	1007.40	0.025	0.73
OMO26	7.39	0.90	6.49	0.31	1000.00	1006.49	0.031	0.64
OMO27	7.36	0.60	6.49	0.23	1000.00	1006.49	0.031	0.64
OMO28	11.51	1.13	10.38	0.16	1000.00	1010.38	0.016	1.03
OMO29	5.37	0.91	4.47	0.16	1000.00	1004.47	0.015	0.44
OMO30	8.96	0.60	4.47	0.20	1000.00	1004.47	0.015	0.44
OMO31	3.02	0.45	2.57	0.08	1000.00	1004.47	0.008	0.26
OMO32	3.31	0.54	2.77	0.06	1000.00	1002.77	0.006	0.27

Polovica vzoriek (15 vzoriek) bola hodnotená obidvomi postupmi – upravenou metódou IP 346 so stanovením obsahu $\Sigma 8$ PAH (viď tabuľka 2) a tiež metódou Hbay (tabuľka 3). Dvojice týchto údajov je možné využiť na koreláciu medzi $\Sigma 8$ PAH a Hbay. Grafické vyjadrenie tejto závislosti je na obrázku 4. Existuje tu relatívne dobrá korelácia medzi obomi použitými metódami. Výsledok NMR analýzy možno porovnávať iba so súčtom obsahu všetkých PAH stanovovaných IP 346 metódou. Je to preto, že v NMR spektre sa vždy súčasne prejaví všetky zložky vzorky. Nízka hodnota korelačného koeficienta súvisí s veľkou štandardnou odchýlkou pri NMR meraniach. V každom prípade však obsah toxických PAH je výrazne pod hranicou toxicity pri oboch metódach.



Obrázok 3: Grafické porovnanie obsahu Hbay vodíkov v analyzovaných vzorkách podľa stanovenia NMR spektroskopiou a hranice vyjadrujúcej limit na stanovenie charakteru oleja



Obrázok 4: Grafické porovnanie výsledkov stanovenia obsahu Σ8 PAH metódami IP 346 a NMR

3.3 Ťažké kovy v OMO

Každoročne sa v EU a v USA zberom získa asi 1,7 resp. 3,5 milióna ton OMO [40]. V USA sa približne 83 % z tohto množstva spáli a 17 % sa rerafinuje, zatiaľ čo v EU tieto údaje sú 77 % a 23 %. Spaľovanie ako palivo, rerafinácia a destilácia sú v súčasnej dobe tri hlavné metódy pre recykláciu OMO. V USA v súvislosti s prítomnosťou nebezpečných ťažkých kovov OMO nie sú považované za nebezpečný odpad v prípade, ak sa neprekročia regulačné hodnoty, ktoré sú nasledovné (v mg/kg OMO): 5 pre As, 2 pre Cd, 10 pre Cr, 100 pre Pb, pre síru – variabilná, zvyčajne 1 %, 4000 pre celkové halogény a bod vzplanutia nad 45 °C [41]. Takéto OMO je možné spaľovať v bežných kotloch. Ak OMO prekračujú prípustné limity, ich energetické využitie je obmedzené na priemyselné spaľovače a kotle, priemyselné pece a spaľovne nebezpečných odpadov, ktoré spĺňajú predpísané kritériá. V tabuľke 4 sú uvedené niektoré parametre našich vybraných vzoriek OMO, ktoré boli testované na obsah ťažkých kovov. Z porovnania s prípustnými hodnotami [1] vyplýva, že úrovne ťažkých kovov, stanovené v troch testovaných vzorkách OMO, sú rádovo nižšie ako sú limitné hodnoty. Z tohto dôvodu vzorky možno považovať za bežný odpad a energeticky využiť v jednoduchých spaľovacích zariadeniach. Takže nielen z hľadiska obsahu PAH, ale aj z hľadiska obsahu ťažkých kovov sa potvrdila zvýšená kvalita OMO, aj keď hodnotená sada vzoriek OMO je malá a sú nutné ďalšie skúšky v tomto smere. Prekvapivo vysoký je bod vzplanutia, ktorý je pozorovaný u všetkých troch vzoriek. Obsah ťažkých kovov v OMO vykazuje trvale klesajúci trend v posledných desaťročiach [1]. Koncentrácie zistené vo vzorkách OMO odobratých v roku 2009 boli oveľa nižšie (33 až 55 mg/kg), ako boli v roku 1980 (555 mg/kg) [1]. Cieľom našej štúdie bolo posúdiť možnosť čo najjednoduchšieho energetického využitia OMO ich spaľovaním v jednoduchých spaľovacích jednotkách bez legislatívnych obmedzení, s výhodou v mieste ich zberu. Experimentálne výsledky ukazujú, že tento cieľ je reálny.

Tabuľka 4: Niektoré vlastnosti OMO a obsah nebezpečných zložiek v testovaných vzorkách OMO

Property/constituent, mg/kg OMO	OMO4	OMO13	OMO15
Arsenic	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Cadmium	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Chromium	< 0.05	0.24	< 0.05
Lead	1.8	10.9	0.84
Sulfur, % wt.	0.48	0.48	0.50
Polychlorinated biphenyls (PCB)	n.a.	n.a.	n.a.
Total organic halogen as chlorine	n.a.	n.a.	n.a.
Flash point, °C	168	156	213

n.a. – not analyzed

Na základe získaných výsledkov možno očakávať, že v súčasnej dobe všetok separovaný zber v servisoch a garážach, vybavených modernou odsávacou technikou, vykáže obsah referenčného benzo(a)pyrénu hlboko pod limitnou hodnotou 0,005 % a bude môcť byť bezprostredne použitý na energetické účely aj v jednoduchších spaľovacích zariadeniach po vyriešení emisií a popola. Takéto OMO by mohli byť použité v mieste ich získania na ohrev úžitkovej vody, vykurovanie priestorov a pod. V prípade prekročenia predpísaných limitov sa vyžaduje ekologicky prijateľné spaľovanie v zariadeniach s čistením spalín a spracovaním popola. Ekonomický dopad využitia OMO ako zdroja energie v týchto zariadeniach by bol vysoko priaznivý. Cena OMO na jednotku energie je nižšia ako cena bežných palív – ľahkého vykurovacieho oleja alebo zemného plynu. Získala by sa tým možnosť likvidácie pôvodne nebezpečného odpadu zaujímavým a ekonomicky výhodným spôsobom. Tiež by to znamenalo diverzifikáciu energetických zdrojov domáceho pôvodu. Odstránila by sa aj administratívna záťaž, spojená s nakladaním s nebezpečnými odpadmi. Pri lokálnom využití OMO na energetické účely nebolo by nutné ich skladovanie a preprava na veľké vzdialenosti, čo so sebou prináša potenciálne riziko znečistenia životného prostredia. Je potrebné si však uvedomiť, že nebude ľahké zmeniť a zmierniť existujúce predpisy a zákony súvisiace s nakladaním OMO. Považujeme za potrebné upozorniť odbornú verejnosť na zistené skutočnosti a vyvolať zvýšenú pozornosť o tento problém. Veď súčasná legislatíva, súvisiaca s OMO, bola prijatá pred desiatkami rokov za stavu techniky výrazne odlišného v porovnaní s dneškom.

¹H NMR spektroskopia sa ukázala ako užitočná pri posudzovaní obsahu PAH vo vzorkách OMO. NMR analýza je založená na schopnosti NMR rozoznať a kvantifikovať NMR–aktívne jadrá, viazané v rôznych štruktúrnych fragmentoch molekúl. Citlivosť stanovenia rôznych typov fragmentov je identická, čo umožňuje získať neskreslené údaje o obsahu jednotlivých konštrukčných typov, a to aj bez použitia štandardov. Ďalšou výhodou je jednoduchá príprava vzorky bez separácií a špeciálnych úprav, čo taktiež zvyšuje spoľahlivosť metódy. NMR je absolútna metóda zo svojej povahy a nevyžaduje kalibráciu alebo porovnanie spektier so štandardami alebo s akýmikoľvek dátami z databázy.

4. Záver

Experimentálne výsledky ukazujú, že obsah benzo(a)pyrénu vo všetkých testovaných 32 vzorkách OMO bol hlboko pod prípustnú hranicu 0,005 % (50 mg/kg), čo umožňuje, aby OMO nemuseli byť klasifikované ako nebezpečný odpad. Takéto OMO by mohli byť použité v mieste ich získania na energetické účely.

Štúdium obsahu ťažkých kovov v obmedzenom testovacom súbore OMO poskytlo rovnako sľubné výsledky. Obsahy ťažkých kovov zistené vo všetkých troch vzorkách, sú o rád nižšie ako sú limitné hodnoty. Tieto vzorky môžu byť považované za štandardné odpady a energeticky využité v jednoduchých spaľovacích zariadeniach. Tak nielen z hľadiska obsahu PAH, ale aj z hľadiska obsahu ťažkých kovov sa potvrdzuje zvýšená kvalita súčasných OMO.

NMR analýza vzoriek testovaných OMO jednoznačne ukázala, že všetky vzorky obsahovali veľmi malé množstvo PAH a tento obsah bol aspoň 7 krát nižší ako je prípustná hodnota. Porovnanie výsledkov analýzy NMR s výsledkami modifikovanej metódy IP 346 ukazuje, že existuje medzi nimi dostatočná korelácia.

Pod'akovanie

Práca bola podporená Recyklačným fondom Slovensko, projekt č. 1182/14/02, a tiež grantovou agentúrou VEGA 1/770/15.

Literatúra

1. Pawlak Z, Urbaniak W, Kaldonski T, Styp-Rekowski M. Energy conversation through recycling of used oil. *Ecol Eng* 2010;36:1761 – 64.
2. Pasquini R, Monarca S. Detection of mutagenic/carcinogenic compounds in unused and used motor oils. *Sci Total Environ* 1983;32:55 – 64.
3. Vazquez-Duhalt R. Environmental impact of used motor oil. *Sci Total Environ* 1989;79:1 – 23.
4. Grimmer G, Jacob J, Naujack KW. Profile of the polycyclic aromatic hydrocarbons from lubricating oils: Part 1. Inventory by GC/MS-PAH in environmental materials. *Fresenius Z Anal Chem* 1981;306:347 – 355.
5. Brown JM, Wise SA, May WE. Determination benzo(a)pyrene in recycled oils by a sequential HPLC method. *J Environ Sci Health* 1980;415:613 – 623.
6. Durand JP, Petroff N. Determination of benzo(a)pyrene and other polyaromatic hydrocarbons in petroleum oils by direct liquid chromatography. *J Chrom* 1980;190:85 – 95.
7. Hoffman DJ, Eastin WC, Gay ML. Embryotoxic and biochemical effects of waste crankcase oil on birds eggs. *Toxicol Appl Pharmacol* 1982; 63:230 – 241.
8. Grimmer G, Jacob J, Naujack KW, Dettbarn G. Profile of the polycyclic aromatic hydrocarbons from used engine oils: Part 1. Inventory by GC/MS-PAH in environmental materials. *Fresenius Z Anal Chem* 1981;309:13 – 19.
9. Grimmer G, Naujack KW, Dettbarn G, Brune H, Deutsch-Wemzel R, Misfeld J. Studies on the cancerogenic action of used engine lubricating motor oil. *Erdoel Kohle Erdgas Petrochem* 1982;35:466 – 472.
10. Harvey RG. Polycyclic Hydrocarbons and Cancer. *Am Scientist* 1982;70:386 – 393.
11. Payne JF, Martins I, Rahimtula A. Crankcase oils: are they a major mutagenic burden in the aquatic environment? *Science* 1978;200:329 – 30.
12. Peake E, Parker K. Polynuclear aromatic hydrocarbons and the mutagenicity of used crankcase oils. In: Bjorseth A, Dennis J: Polynuclear aromatic hydrocarbons: Chemical and biological effects. Battelle Press, Columbus, OH, 1980, pp. 1025 – 1039.
13. Lu ST, Kaplan IR. Characterization of Motor Lubricating Oils and Their Oil-Water Partition. *Environ Forensics* 2008;9:295 – 309.
14. Pruell RJ, Quinn JG.: Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in crankcase oil. *Environ Poll* 1988;49:89 – 97.
15. Srogi K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environ Chem Lett* 2007;5:169 – 195.
16. Clonfero E, Nardini B, Marchioro M, Bordin A, Gabbani G. Mutagenicity and contents of polycyclic aromatic hydrocarbons in used and recycled motor oils. *Mutat Res* 1996; 368:283 – 91.
17. Van Donkelaar P. Environmental effects of crankcase- and mixed-lubrication. *Sci Total Environ* 1990;92:165–179.
18. Hewstone RK. Health, safety and environmental aspects of used crankcase lubricating oils. *SciTotal Environ* 1994;156:255 – 268.
19. Regulation (EC) 1907/2006 – REACH.
20. UK Institute of Petroleum. Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and related Products. Method IP 346/1996: Determination of polycyclic aromatics in unused lubricating base oils and asphaltene free petroleum fractions – Dimethyl sulphoxide extraction refractive index method.
21. Gilgenast E, Boczkaj G, Przyjazny A, Kaminski M. Sample preparation procedure for the determination of PAH in petroleum vacuum residue and bitume. *Anal Bioanal Chem* 2011;401:1059 – 1069.

22. Mackerer CR, Griffis LC, Grabowski JS, Reitman FA. Petroleum Mineral Oil Refining and Evaluation of Cancer Hazard. *Appl Occup Environ Hyg* 2003;18:890 – 901.
23. Kuo CY, Cheng YW, Chen YW, Lee H. Correlation between the amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons and mutagenicity of airborne particulate samples from Taichung City, Taiwan. *Environ Res Sec A* 1998;78:43 – 49.
24. Wang XL, Tao S, Dawson RW, Xu FL. Characterizing and comparing risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in a Tianjin wastewater-irrigated area. *Environ Res* 2002;90:201 – 206.
25. Srogi K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environ Chem Let* 2007;5:169 – 195.
26. Ames BN, McCann J, Yamasaki E. Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian microsome mutagenicity test. *Mutat Res* 1975;31:347 – 364.
27. Purchase IFH. An appraisal of predictive tests for carcinogenicity. *Mutat Res.* 1982;99:53 – 71.
28. Coker DT, King AG, Mumford DL, Nessel CS. Carcinogenic Assessment of Petroleum Products by Nuclear Magnetic Resonance. *Anal Commun* 1997;34:137 – 140.
29. Di Serio M, Vitiello R, Del Litto R, Ruffo F, Trifuoggi M, Santacesaria E, Polimeni G, Giovanna FD, Magnone G. Assessment of the Carcinogenicity of Lubricant Base Oils Using a Non-Conventional Analytical Method. 17th international colloquium tribology 2010 Solving friction and wear problems. 2010;2:1638 – 1640.
30. Rubber – Determination of aromaticity of oil vulcanized rubber compounds. EN ISO 21461:2012.
31. Cvengroš J, Regeneration of used mineral oil. *Erdöl Erdgas Kohle* 116 (2000) 127 – 128.
32. Vorapot Kanokkantapong, Worapon Kiatkittipong, Bunyarit Panyapinyopol, Porntip Wongsuchoto, Prasert Pavasant. Used lubricating oil management options based on life cycle thinking. *Res Conserv Rec* 2009;53:294 – 299.
33. Delistraty D, Stone A. Dioxins, metals and fish toxicity in ash residue from space heaters burning used motor oil. *Chemosphere* 2007;68:907 – 914.
34. Determination of PAH Emmisions from Stationary Sources. US EPA 429/1997, ISO EN 11 338.
35. www.atsdr.cdc.gov/csem/pah/docs/pah.pdf
36. Jerina DM, Lehr RE, Yagi, *et al.* 1976. Mutagenicity of b(a)p derivatives and the description of a quantum mechanical model which predicts the ease of carbonium ion formation from diol epoxides. In: deSerres FJ, Foutes JR, Bend JR, *et al.* eds. *In vitro metabolic activation in mutagenesis testing*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier/North Holland. 159 – 178.
37. Jerina DM, Sayer JM, Thakker DR, *et al.* 1980. Carcinogenicity of polycyclic aromatic hydrocarbons: The bay-region theory. In: Pullman B, Ts'O POP, Gelboin H, eds. *Carcinogenesis: Fundamental mechanisms and environmental effects*. Hingham, MA: D. Reidel Publishing Co, 1 – 12.
38. Weis LM. 1998. Bay or baylike regions of polycyclic aromatic hydrocarbons were potent inhibitors of gap junctional intercellular communication. *Environ Health Perspect* 106:17 – 22.
www.atsdr.cdc.gov/csem/pah/docs/pah.pdf. „Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons| ATSDR-CSEM“.
39. Boughton B, Horvath A. Environmental assessment of used oil management methods. *Environ Sci Technol* 2004; 38: 353 – 8.
40. Rubber – Determination of aromaticity of oil by NMR spectroscopy. ISO document: ISO/TC 45/SC 3 N, 2011-05 – 16.
41. Rauckyte T, DJ Hargreaves, Pawlak Z. Determination of heavy metals and volatile aromatic compounds in used engine oils and sludges. *Fuel* 2006; 85: 481 – 5.

Polyaromatic Hydrocarbons in Used Motor Oils

Ján CVENGROŠ, Tibor LIPTAJ, Nad'a PRONAYOVÁ

Faculty of Chemical and Food Technology Slovak Technical University, Radlinského 9, Bratislava, Slovakia, e-mail: cvejan01@gmail.com, tibor.liptaj@stuba.sk

Abstract

Used motor oils (UMO) are hazardous wastes due particularly to the content of polyaromatic hydrocarbons (PAH) accumulated in UMO primarily as a result of incomplete combustion of fuel. Thus UMO constitute exceptionally harmful contaminants polluting the environment. This statement had full validity in the latter half of the past century, authentically reflecting an issue that actually existed at that time. However, the progress in the field has substantially increased the quality of UMO so that it is now possible to consider whether the current UMO are or are not hazardous wastes. In this article, two methodologies were used for PAH content evaluation, the IP 346 method with permitted value of the main cancerogene benzo(a)pyrene (b(a)p) 0.005 % and the methodology involving the use of ^1H NMR spectroscopy, where the proportion of bay hydrogens (Hbay) must not exceed 0.35 % of all the hydrogens present, respectively. 32 UMO samples were tested for PAH content and it was stated that every sample was well below the permitted limits. Also heavy metal content in selected samples shows the levels order of magnitude lower than the maximum permitted values. This creates the possibility of energy utilization of UMO at the place of their obtaining without unnecessary legislation measures.

Key words: used motor oil, polyaromatic hydrocarbons, IP 346, ^1H NMR spectroscopy, heavy metals, hazardous wastes

Měření kinetiky oxidace VOC na poškozeném sypaném katalyzátoru Pt-Pd/Al₂O₃

Vladimír BRUMMER, David JECHA, Petr STEHLIK

Ústav procesního inženýrství, Vysoké učení technické v Brně, Technická 2896/2, 616 69 Brno, Česká republika; e-mail: brummer@fme.vutbr.cz

Souhrn

Byla navržena a postavena experimentální jednotka pro zkoušení oxidace VOC na sypaných i monolitických katalyzátorech s kapacitou zhruba v poměru 1:1000 k provozním aplikacím, s průtokem ca 15 m³/h znečištěného plynu. Po úvodním vyladění tvorby spalín, dávkování VOC a měření na jednotce byla proměřena kinetika oxidace v průmyslu běžně používaných rozpouštědel (etanol, aceton, toluen) na částečně poškozeném sypaném katalyzátoru Pt-Pd/Al₂O₃ – EnviCat® VOC-5565 s konverzí VOC zhruba 70 %.

Klíčová slova: VOC, katalytická oxidace, kinetika, katalyzátor, rozpouštědlo

Úvod

Zneškodňování odpadních plynů obsahujících těkavé organické látky (dále jen VOC) tvoří spolu se zneškodňováním kapalných a tuhých paliv, jednu z důležitých aktivit pro ochranu životního prostředí. V posledních letech dochází k zpřísnění emisních limitů pro plynné polutanty v rámci změn legislativních předpisů, které reflektují celosvětovou snahu o redukci emisí, které se promítá i na úroveň EU a jednotlivých států včetně ČR. V rámci těchto zpřísnění existuje tlak i na snížení emisí pro VOC (Monks et al., 2009).

V průmyslu emise VOC vznikají zejména při zpracování organických látek, např. při výrobě barev a laků, rozpouštědel, při výrobě a manipulaci s palivy, při výrobě čisticích prostředků apod. (Heck et al., 2002) Vzhledem k tomu, že průmyslová výroba tohoto typu je plošně rozšířená a potřebná, je obtížné redukovat emise VOC snížením výroby a primárními opatřeními. Spíše je snaha redukovat emise dalším zpracováním a zneškodňováním odpadních proudů z výroby sekundárními opatřeními.

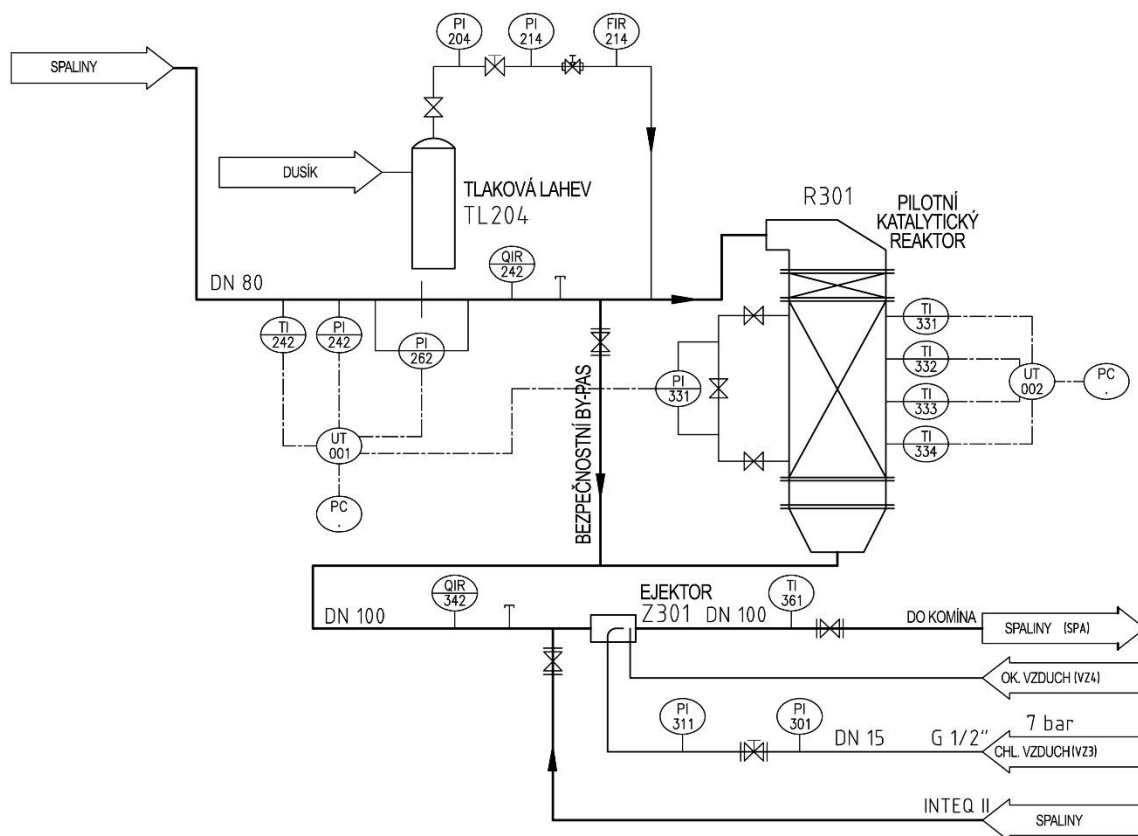
Změnou technologického řešení odstraňování průmyslových odplynů z technologie termické oxidace na technologii s katalytickým reaktorem je možné dosáhnout výrazných úspor paliva pro spalování a zároveň splnit zpřísnující se emisní limity. Katalytická oxidace je modernější variantou termické oxidace, kde pro snížení teploty spalování je použit katalyzátor. Koncentrační rozsah použitelnosti katalytické oxidace je položen níž, než rozsah pro termickou oxidaci.

Materiál a metody

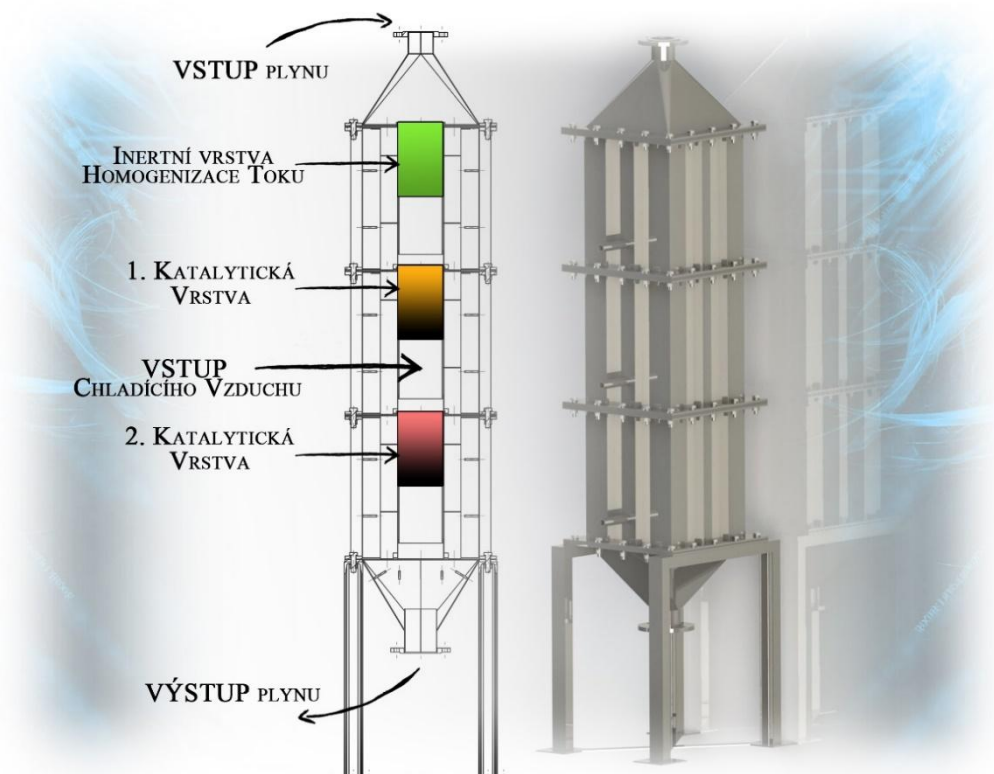
Experimentální jednotka a zvolený katalyzátor

Pro měření kinetiky bylo využito navržené a realizované zařízení - experimentální jednotka, ve které se simulují reálné průmyslové podmínky vytvořením spalín znečištěných polutanty. Pro vytvoření potřebného množství spalín pro reaktor byla navržena spalovací jednotka s injektorovým hořákem s max. výkonem 12 kW. Spaliny ze spalovací komory jsou vedeny měřicí trátí. Průtok procházejících spalín je počítán z hodnoty tlakové difference na cloně. Do spalín je nastříkáváno dávkovacím čerpadlem vybrané rozpouštědlo. Dojde k odpaření rozpouštědla a dokonalému promíchání VOC ve spalínách. Před vstupem do reaktoru je měřena koncentrace VOC analyzátozem s FID detekcí. Teplota je měřena před a za ložem s reaktorem a je měřena i tlaková ztráta lože s katalyzátorem. Katalyzátor je uložen ve vnitřních vestavbách určených pro katalyzátor v reaktoru ve dvou ložích na kovových mřížkách. Hmotnost katalyzátoru je 0,675 kg a hmotnostní rozdělení katalyzátoru v jednotlivých ložích je v poměru 1:3.

Na výstupu z reaktoru jsou instalována odběrová místa pro připojení analytické techniky (analyzátor VOC s FID detekcí, spalinový analyzátor s IČ detekcí pro většinu složek a elektromagnetickou detekcí pro O₂). Je měřena teplota ochlazených spalin do komína, která nesmí přesáhnout 200 °C, spaliny jsou chlazeny naředěním vzduchem pomocí ejektoru. Podtlak na spalinové trase je vytvářen přívodem tlakového vzduchu do ejektoru. Data nejdůležitějších měřených veličin pro proces (diferenční tlaky, teploty a složení plynu) jsou ukládány průběžně do PC. Uspořádání technologie a měření a regulace jsou znázorněny na obrázku 1. Vizualizace a průřez reaktorem jsou znázorněny na obrázku 2.



Obrázek 1: Technologické schéma uspořádání hlavní části technologie a měření a regulace



Obrázek 2: Vizualizace a průřez reaktorem

Pro měření byl zvolen katalyzátor EnviCat® VOC-5565 firmy Südchemie – dnes již Clariant. Jedná se o sypaný směsný Pt-Pd katalyzátor na nosiči Al₂O₃ s přidavkem CeO₂ ve formě kuliček. Katalyzátory daného typu se běžně používají v průmyslu pro čištění plynů obsahujících VOC a CO (Cordi and Falconer, 1996). Parametry použitého katalyzátoru jsou shrnuty v tab. 1. Podrobné složení katalyzátoru a FE-SEM obrázky byli již publikované (Matějová et al., 2012).

Tabulka 1: Parametry katalyzátoru EnviCat® VOC-5565

Startovací teplota katalyzátoru	290-340	[°C]
Minimální teplota na výstupu z reaktoru	550	[°C]
Maximální pracovní teplota katalyzátoru	680	[°C]
Prostorová rychlost pro návrh katalytického lože (GHSV)	10 000	[h ⁻¹]
Lineární rychlost pro návrh katalytického lože	0,56	[m _N .s ⁻¹]
Měrná hmotnost katalyzátoru	600	[kg.m ⁻³]
Výrobce garantovaná výstupní hodnota emisí VOC	20	[mg/m _N ³]
Výrobce garantovaná výstupní hodnota emisí CO	100	[mg/m _N ³]
Doba garance vlastností katalyzátoru	12 000 h nebo 2 roky	

Kinetická měření

Kinetická měření se obvykle uskutečňují v laboratorním měřítku na „mikro reaktorech“, kde katalyzátor je umístěn v kolonách o průměru v řádu mm s chlazením a hmotnost katalyzátoru je maximálně v řádu mg. Katalyzátor je pro toto použití namletý na prášek, tj. není již v podobě kuliček, jak se používá v provozních jednotkách. Výhodou tohoto uspořádání je to, že zvolený režim téměř úplně odpovídá izotermickému, se kterým se jednoduše pracuje a vyhodnocení změřených dat není komplikované. Pokud se použije větší zařízení, nachází se naopak katalyzátor v podmínkách, které se blíží reálnému nasazení v praxi, tj. je ve formě kuliček a můžou se uplatňovat vnější i vnitřní difuze, přenos tepla, tepelné ztráty a neidealita toku v reaktoru, ale režim již nebude dobře kopírovat izotermický. Bude posazen někde mezi modelovými situacemi izotermického a adiabatického reaktoru. Pak je otázkou, zda pro popis použít izotermický nebo adiabatický reaktor.

Kinetika poškozeného katalyzátoru není obvykle zkoumána, proto padlo rozhodnutí proměřit kinetiku běžně používaných a dostupných VOC zastupujících různé chemicky odlišné látky jako jsou etanol, aceton, a toluen. Katalyzátor byl před testováním poškozen pravděpodobně polymerací v porézní struktuře a vykazuje pouze sníženou konverzi VOC na úrovni zhruba 70 %. Po získání dat i z měření nepoškozeného katalyzátoru stejného typu, bude dále možno porovnat výsledky pro poškozený a nepoškozený katalyzátor.

Z naměřených dat byl vypočítán adiabatický ohřev podle vztahu:

$$\Delta T_{ad} = \frac{T - T_0}{\chi_a} \quad (1)$$

Byla určena střední teplota v reaktoru (T_s) a stupeň konverze:

$$\chi_a = \frac{c_{a0} - c_a}{c_{a0}} \quad (2)$$

Vzhledem k tomu, že polutanty (VOC) jsou v odpadním plynu v nízké koncentraci a ve spalínách je výrazný stechiometrický nadbytek kyslíku, je možné považovat oxidaci VOC za rovnici 1. řádu vzhledem k VOC a 0. řádu vzhledem ke kyslíku pokud je použit mocninový kinetický model. Podle publikované literatury (Behar et al. 2015) je takováto volba řádů reakce nejvhodnější pro kinetické studie totální oxidace VOC. Jedná se o monomolekulární nevratnou reakci jedné složky. S použitým zjednodušením má kinetická rovnice s mocninovým vyjádřením následující tvar:

$$r = k \cdot c_a \quad (3)$$

Mocninový kinetický model je výhodné použít pro rychlé porovnání kinetického chování různých katalyzátorů (Hu 2011).

Byla určena rychlostní konstanta pro izotermní reakci 1. řádu pro každý měřený režim:

$$k_{(T)} = \frac{\ln(1 - \chi_A)}{\frac{-W}{F}} \quad (4)$$

Z lineární části grafické závislosti $\ln k_T = f(1/T_s)$ byla určena aktivační energie E_a a frekvenční faktor A s využitím Arrheniovy rovnice:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln k_{(T)} = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

Před samotným měřením byla testovací jednotka vyhřáta bez dávkování VOC pouze hořákem na zemní plyn tak, aby teplota před katalytickým ložem dosáhla minimální doporučenou startovací teplotu pro katalyzátor, tj. 290 – 300 °C. Byly zvoleny různé režimy pro testování s lišícím se průtokem spalín, který byl nastaven rozdílnými tlaky tlakového vzduchu do ejektoru, a dále dávkovaným množstvím

rozpouštědel nastavením dávkovacího čerpadla. Objem dávkovaného VOC čerpadlem bylo přepočítáno zpětně podle koncentrace VOC naměřené FID analyzátozem ($V_{VOC,FID}$ v tabulkách 2 až 4). Měřené veličiny byly ukládány v intervalu 1 s. Z dat byly pro vyhodnocení počítány minutové mediány, aby se omezil vliv zpoždění analyzátorů, nerovnoměrnosti v nástřiku VOC a kolísání hodnot v čase. Pro různé režimy - průtoky spalin byla vypočtena prostorová rychlost – GHSV:

$$GHSV = \frac{\dot{V}_{sp,N}}{V_{kat}} \quad (6)$$

Při nižších průtocích spalin (na úrovni 10 m_N³/h) docházelo často k nestabilitě a zhasínání plamene hořáku, proto byli pak voleny spíše vyšší průtoky a tím pádem byla často překročena i návrhová GHSV katalyzátoru.

Různé režimy byly proměřeny pro tři rozpouštědla, které zastupují různé chemicky odlišné skupiny, tj. toluen (aromatické uhlovodíky), aceton (ketony), etanol (alkoholy).

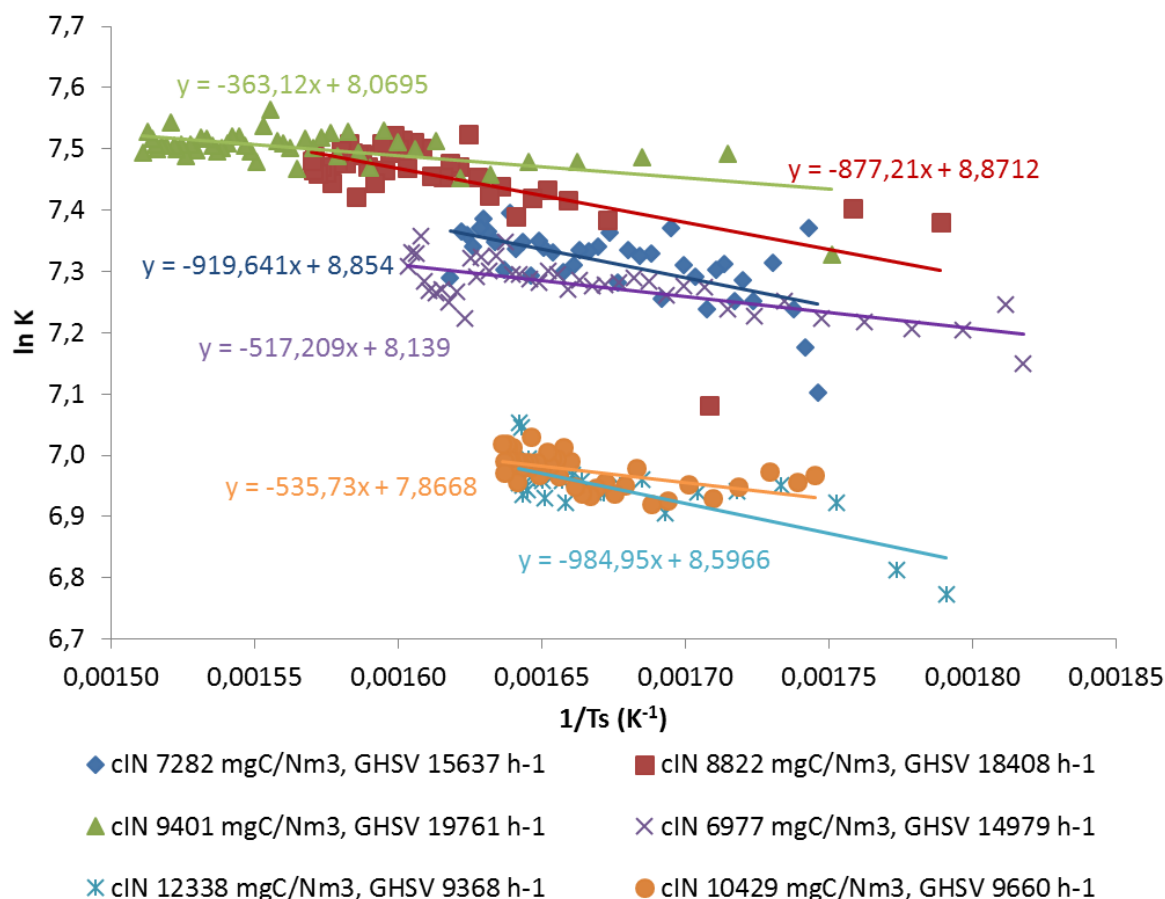
Výsledky a diskuze

Na obrázcích 3 až 5 jsou znázorněny závislosti $\ln k_T$ na převrácené hodnotě střední teploty v reaktoru pro různé režimy a testované rozpouštědla. Jsou zobrazeny pouze body měření, které byly použity pro lineární regresi. Je uvažován izotermický režim a řád reakce 1 vzhledem k VOC. V tabulkách 2 až 4 jsou shrnuty podmínky měřených režimů pro toluen, aceton a etanol. Dávkování VOC dávkovacími čerpadly vykazuje odchylku od skutečnosti z důvodu rozdílných vlastností čerpaných kapalin, proto bylo dávkování přepočítáno z odezvy analyzátoru VOC s FID detekcí. Dávkování VOC je dále propočítáno na miligramy uhlíku na normální metr krychlový spalin. Byla vypočítaná prostorová rychlost pro jednotlivé režimy aktivační energie a předexponenciální faktor.

Aktivační energie získané pro mocninový model a oxidaci VOC na katalyzátorech s obsahem aktivní složky ve formě oxidů přechodných kovů nebo drahých kovů se podle publikované literatury (Behar et al. 2015, Hu 2011, Masui et al. 2010) pohybují zhruba v oblasti 40 – 150 kJ / mol s relativní odchylkou stanovení obvykle na úrovni do 10 %. Takto získané hodnoty byly naměřeny za jiných podmínek v mikro reaktorech. Námi naměřené hodnoty se pohybují do 10 kJ / mol, je to tedy značně méně, než by se dalo očekávat podle jiných studií. Interval spolehlivosti v této studii jsou až na úrovni 50 % relativních, tj. je možno říct, že vykonávat kinetické měření na reaktoru v použitém měřítku není vhodné, což potvrdilo naše očekávání.

Jednotka je spíše využitelná pro testování konverze zvolených katalyzátorů na odpadních plynech různého složení před plně-provozním nasazením a pro proměření „light off“ křivek pro různé koncentrace, rozpouštědla a zvolené prostorové rychlosti.

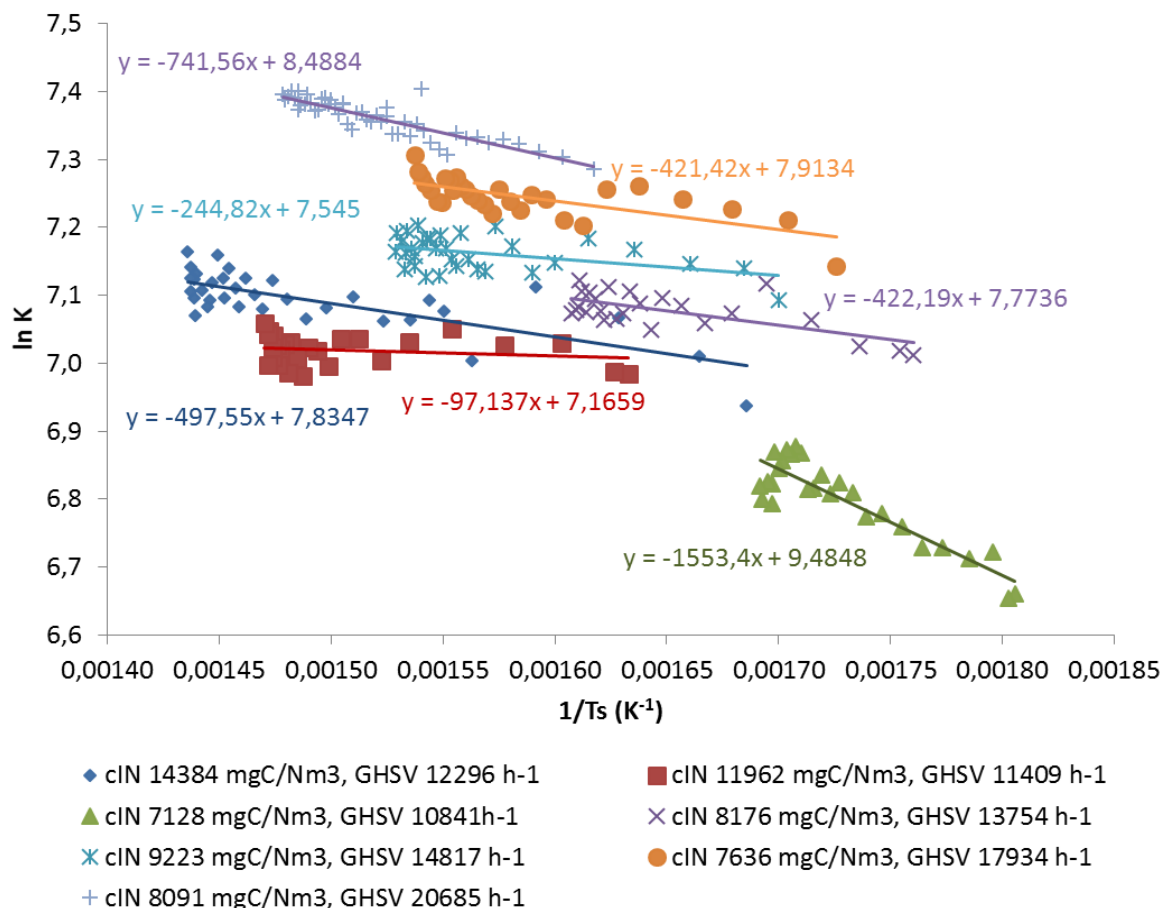
Dále se plánuje využití adiabatického režimu pro výpočet, proměření kinetiky oxidačních reakcí na nepoškozeném katalyzátoru obdobného složení (EnviCat® 55068 SPH 4-6mm) a porovnání získaných aktivačních energií na těchto katalyzátorech a získání „light off“ křivek pro zvolené VOC a zatížení reaktoru, které by bylo možné použít pro ověření zvoleného kinetického modelu.



Obrázek 3: Toluén – závislost $\ln kT$ na $1/T_s$ (izotermický režim)

Tabulka 2: Toluén – výsledky měření různých režimů

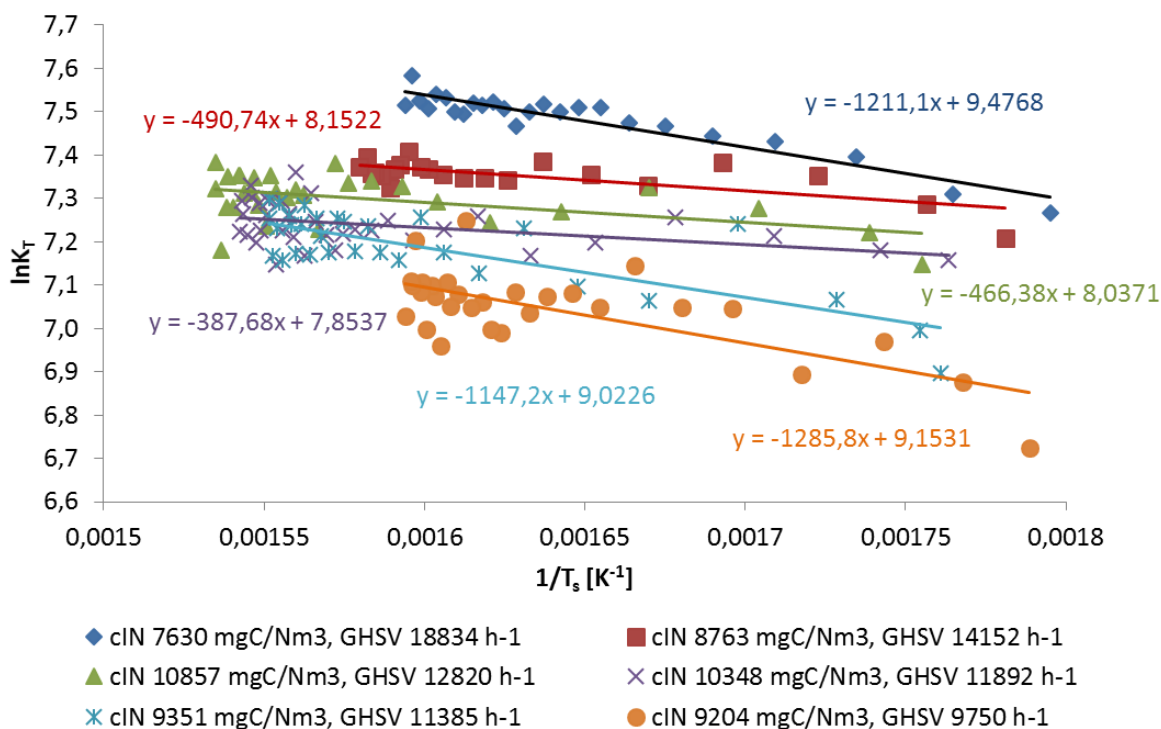
látko	nástřik VOC - dle FID	nástřik VOC - dle FID	průtok spalin (norm.)	dávkování VOC na spaliny	prostorová rychlost	předexp. faktor	aktivační energie
	$V_{VOC,FID}$	V_{VOC,FID^*}	V_{sp}	$V_{VOC,sp}$	GHSV	A	E_a
[-]	[ml/h]	[mg C/m _N ³]	[m _N ³ /h]	[ml/m _N ³]	[h ⁻¹]	[mol/kg/s]	[J/mol]
toluén	161	7282	17,6	9,2	15637	2,88	7646
toluén	230	8822	20,7	11,1	18408	2,93	7293
toluén	264	9401	22,2	11,9	19761	1,32	3019
toluén	149	6977	16,9	8,8	14979	1,41	4300
toluén	165	12338	10,5	15,6	9368	2,23	8189
toluén	142	10429	10,9	13,1	9660	1,07	4454
průměr	185	9208	16	12	14636	2,0	5817
směr. odch.	45	1833	4	2	3961	0,7	1964
IS	34	1358	3	2	2934	0,6	1571



Obrázek 4: Aceton – závislost $\ln kT$ na $1/T_s$ (izotermický režim)

Tabulka 3: Aceton – výsledky měření různých režimů

látko	nástřik VOC - dle FID	nástřik VOC - dle FID	průtok spalin (norm.)	dávkování VOC na spaliny	prostorová rychlost	předexp. faktor	aktivační energie
	$V_{VOC,FID}$	V_{VOC,FID^*}	V_{sp}	$V_{VOC,sp}$	GHSV	A	E_a
[-]	[ml/h]	[mg C/m ³ N]	[m ³ /h]	[ml/m ³ N]	[h ⁻¹]	[mol/kg/s]	[J/mol]
aceton	405	14384	13,8	29,3	12296	1,04	4137
aceton	309	11962	12,8	24,1	11409	0,53	808
aceton	181	7128	12,2	14,9	10841	5,41	12915
aceton	257	8176	15,5	16,6	13754	0,98	3510
aceton	313	9223	16,7	18,8	14817	0,78	2035
aceton	315	7636	20,2	15,6	17934	1,12	3504
aceton	383	8091	23,3	16,5	20685	2,00	6165
průměr	309	9514	16	19	14534	1,7	4725
směr. odch.	70	2473	4	5	3349	1,6	3685
IS	51	1832	3	4	2481	1,2	2730



Obrázek 5: Etanol – závislost $\ln k_T$ na $1/T_s$ (izotermický režim)

Tabulka 4: Etanol – výsledky měření různých režimů

látko	nástřik VOC - dle FID	nástřik VOC - dle FID	průtok spalin (norm.)	dávkování VOC na spaliny	prostorová rychlost	předexp. faktor	aktivační energie
	$V_{VOC,FID}$	V_{VOC,FID^*}	V_{sp}	$V_{VOC,sp}$	GHSV	A	E_a
[-]	[ml/h]	[mg C/m _N ³]	[m _N ³ /h]	[ml/m _N ³]	[h ⁻¹]	[mol/kg/s]	[J/mol]
etanol	390	7630	21,2	18,4	18834	5,37	10069
etanol	339	8763	15,9	21,3	14152	0,48	1403
etanol	377	10857	14,4	26,2	12820	1,27	3877
etanol	331	10348	13,4	24,7	11892	1,06	3223
etanol	294	9351	12,8	23,0	11385	3,41	9538
etanol	243	9204	10,9	22,2	9750	3,89	10690
průměr	329	9359	15	23	13139	2,6	6467
směr. odch.	50	1048	3	2	2877	1,8	3722
IS	40	838	3	2	2302	1,4	2978

Závěr

Byla navržena a postavena experimentální jednotka pro zkoušení oxidace VOC na sypaných i monolitických katalyzátorech. Na této jednotce byla proměřena kinetika oxidace v průmyslu běžně používaných rozpouštědel (etanol, aceton, toluen) na částečně poškozeném sypaném katalyzátoru Pt-Pd/Al₂O₃ - EnviCat® VOC-5565 s konverzí VOC zhruba 70 %. Pro izotermický režim byly vypočteny následné průměrné hodnoty aktivačních energií a předexponenciálních faktorů: toluen $E_a = 5817 \pm 1571$ J/mol a $A = 2,0 \pm 0,6$ mol.kg⁻¹.s⁻¹, aceton $E_a = 4725 \pm 2730$ J/mol a $A = 1,7 \pm 1,2$ mol.kg⁻¹.s⁻¹ a etanol $E_a = 6467 \pm 2978$ J/mol a $A = 2,6 \pm 1,4$ mol.kg⁻¹.s⁻¹. V porovnání s jinými studiemi na mikroreaktorech jsou naměřené hodnoty aktivačních energií značně nízké a intervaly spolehlivosti značně široké, proto není možno doporučit jednotku dané velikosti pro měření kinetiky reakcí. Výhodnější je jednotku využít pro testování konverze zvolených katalyzátorů na odpadních plynech různého složení před plně-provozním nasazením a pro proměření „light off“ křivek pro různé koncentrace, rozpouštědla a zvolené prostorové rychlosti.

Poděkování

Tento článek vznikl v rámci projektu LO1202 za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci Národního programu udržitelnosti I.

Literatura

BEHAR, Siham, Noel-Andrés GÓMEZ-MENDOZA, Miguel-Ángel GÓMEZ-GARCÍA, Dariusz ŚWIERCZYŃSKI, Françoise QUIGNARD a Nathalie TANCHOUX. 2015. Study and modelling of kinetics of the oxidation of VOC catalyzed by nanosized Cu–Mn spinels prepared via an alginate route. *Applied Catalysis A: General*. 504, 203 – 210. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.12.021. ISSN 0926860x.

CORDI, Eric M a John L FALCONER. Oxidation of Volatile Organic Compounds on Al₂O₃, Pd/Al₂O₃, and PdO/Al₂O₃ Catalysts. *Journal of Catalysis*. 1996, vol. 162, issue 1, s. 104 – 117. DOI: 10.1006/jcat.1996.0264.

HECK, Ronald M., Robert J. FARRAUTO a Suresh T. GULATI. *Catalytic technology for air pollution control*. New York (USA): Wiley-Interscience, c2002. 2nd ed. ISBN 0-471-43624-0.

HU, Chaoquan. 2011. Catalytic combustion kinetics of acetone and toluene over Cu_{0.13}Ce_{0.87}O_y catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 168(3), 1185 – 1192. DOI: 10.1016/j.cej.2011.02.006. ISSN 13858947.

MASUI, Toshiyuki, Hayato IMADZU, Naoto MATSUYAMA a Nobuhito IMANAKA. 2010. Total oxidation of toluene on Pt/CeO₂–ZrO₂–Bi₂O₃/γ-Al₂O₃ catalysts prepared in the presence of polyvinyl pyrrolidone. *Journal of Hazardous Materials*. 176(1 – 3), 1106 – 1109. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.108. ISSN 03043894.

MATĚJOVÁ, Lenka, Pavel TOPKA, Květuše JIRÁTOVÁ a Olga ŠOLCOVÁ. Total oxidation of model volatile organic compounds over some commercial catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2012, 443 – 444, s. 40 – 49. DOI: 10.1007/s11244-011-9747-1.

MONKS, P.S., C. GRANIER, S. FUZZI et al. Atmospheric composition change – global and regional air quality. *Atmospheric Environment*. 2009, vol. 43, issue 33, s. 5268 – 5350. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.08.021.

Measurement of the kinetics of VOC oxidation on damaged sprinkled Pt-Pd/Al₂O₃ catalyst

Vladimir BRUMMER, David JECHA, Petr STEHLIK

*Institute of Process and Environmental Engineering, Brno University of Technology,
Technická 2896/2, 616 69 Brno, Czech Republic;
e-mail: brummer@fme.vutbr.cz*

Abstract

An experimental unit for testing of catalytic oxidation on sprinkled and monolithic catalysts was designed and implemented with operating capacity in the ratio 1:1000 to industrial applications with treated gas flow around 15 m_N³/h. After initial tuning of artificially polluted flue gas creation and the VOC addition, the kinetics were measured using the commonly used solvents in the industry (ethanol, acetone, toluene) on partially damaged catalyst Pt-Pd/Al₂O₃ - EnviCat® VOC-5565 with conversion of VOC around the 70 %.

Keywords: VOC, catalytic oxidation, kinetics, catalyst, solvent



ODPADOVÉ FÓRUM

nejen o odpadech

Odborný časopis Odpadové fórum má již dlouhou tradici. Je vydáván od roku 2000. Tištěný náklad časopisu je 2500 výtisků. Distribuován je především formou předplatného na zhruba 1700 stálých předplatitelů v České republice a část i na Slovensku. Dosavadní rozsah tvořily 36 stránek věnovaných odpadovému hospodářství (tj. předcházení vzniku odpadu, nakládání s ním a jeho využívání nebo odstraňování).

Od roku 2016 Odpadové fórum čekají **kvantitativní i kvalitativní změny**. Časopisu přibude počet stran a s tím i témat. Časopis bude i nadále informovat o aktuálním dění v odpadovém hospodářství. Zároveň se bude věnovat problematice v celé šíři životního prostředí. To znamená **ochraně ovzduší, vodnímu hospodářství a odpadním vodám, EIA/SEA a aktuálním legislativním změnám**. Odpadové fórum bude sledovat měnící se kontext evropské politiky životního prostředí.

Hlavním posláním časopisu je vzdělávání odborné veřejnosti jak v soukromém sektoru, tak ve veřejné správě. Současně je informační a komunikační platformou, zaměřenou na rozvoj spolupráce mezi oblastmi praxe, vědy a legislativy. Časopis si tedy klade za cíl informačně propojit jednotlivé aktéry průmyslové ekologie tj. průmyslové podniky, vědecké ústavy, vysoké školy a zákonodárné orgány a zajistit obousměrnou zpětnou vazbu každé ze zúčastněných stran.

Cílová skupina:

- strategičtí a vedoucí pracovníci, majitelé a specialisté výrobních firem jakkoli působících při své činnosti na životní prostředí.
- firmy nakládající s odpady
- pracovníci veřejné správy (vedoucí či specialisté referátů životního prostředí krajských, městských a obecních úřadů, odborní pracovníci ministerstev a dalších státních institucí),
- výzkumní, vývojoví a pedagogičtí pracovníci vysokých škol a výzkumných ústavů, pracovníci poradenských firem, projekčních kanceláří apod.